

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213425

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/455  
H01L 21/31  
H01L 21/316

(21)Application number : 2002-015140

(71)Applicant : UTEC:KK

SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 24.01.2002

(72)Inventor : SUZUKI MITSUHIRO

KIJIMA TAKESHI

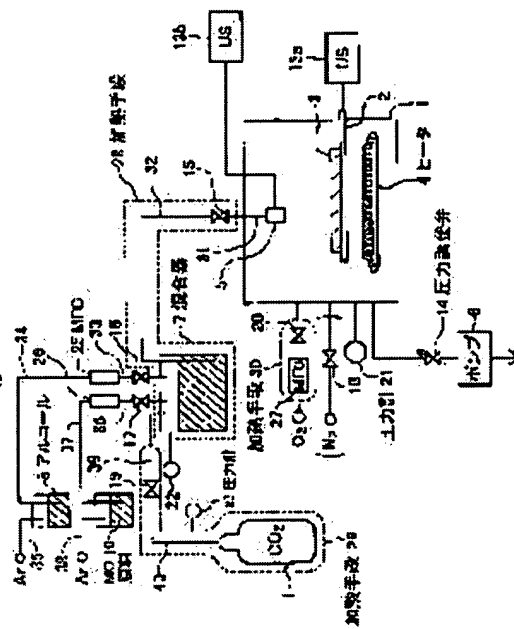
NATORI EIJI

(54) APPARATUS AND METHOD FOR FORMING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus and method for forming a thin film by using a raw material fluid obtained by mixing a film forming raw material with a fluid or a liquid in a supercritical state.

SOLUTION: The raw material fluid in which a condensation polymer consisting of a composition element of metal oxide intended for formation, alcohol, and fluid or liquid carbon dioxide in the supercritical state are mixed is fed to the apparatus for forming the thin film. The apparatus includes a substrate holder 2 to hold a substrate 3 a film forming chamber 1 to accommodate the substrate holder, a feeding mechanism to feed the raw material fluid on a substrate surface and a lamp heater 4 to heat the substrate 3 held on the substrate holder 2. The thin film is formed by using the raw material fluid obtained by mixing the film forming raw material with the fluid or the liquid in the supercritical state.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation equipment and the membrane formation approach of supplying the raw material fluid which mixed the fluid or liquid of a condensation polymerization object, alcohol, and a supercritical condition which consists of the target metallic-oxide configuration element, and carrying out thin film formation.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a technique of using a supercritical carbon dioxide for the washing process which extracts dirt from electronic parts. This washing process becomes it from the liquid-sending system of a supercritical carbon dioxide with the washing tub which puts in a washing object, and the extracted dirt and the separation tub which separates a carbon dioxide. A washing object is put into a washing tub, a carbon dioxide is made into a delivery predetermined pressure there, and the dirt adhering to a washing object is melted into a carbon dioxide. After introducing into a separation tub, a separation tub is decompressed to a predetermined pressure and the supercritical carbon dioxide which extracted dirt is separated with dirt. A carbon dioxide is recycled, a washing object decompresses a washing tub, and is taken out and washing ends it.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the technique of using a supercritical carbon dioxide for the washing process of electronic parts was known from the former as mentioned above, the artificer inquired wholeheartedly about using the fluid of supercritical conditions, such as a supercritical carbon dioxide, for other applications. Consequently, the membrane formation approach and membrane formation equipment which form a thin film using the fluid of a supercritical condition were found out. [0004] Furthermore, the sol gel solution used when forming a metallic-oxide thin film with a spin coat method etc. considers a mothball in the first place, and uses as a solvent the alcohol with which molecular weight cannot evaporate comparatively easily greatly, such as n-butyl alcohol. This is performed in order to suppress the presentation change and thickness change by volatilization of solvent alcohol few as much as possible. using the alcohol with which molecular weight cannot evaporate comparatively easily greatly on the other hand -- the inside of the metallic-oxide thin film after creation -- solvent alcoholic main truss Narimoto -- the technical problem that the carbon which is base will remain occurred.

[0005] This invention is made in consideration of the above situations, and the object is in offering the membrane formation equipment and the membrane formation approach of forming a thin film using the raw material fluid which mixed the membrane formation raw material into the fluid or liquid of a supercritical condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the membrane formation equipment concerning this invention The substrate electrode holder which is membrane formation equipment which supplies the raw material fluid which mixed the carbon dioxide

of the condensation polymerization object, the alcohol and the fluid of a supercritical condition which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, or a liquid, and carries out thin film formation, and holds a substrate, It is characterized by providing the membrane formation chamber which holds this substrate electrode holder, the feeder style which supplies the above-mentioned raw material fluid to a substrate front face, and the heating apparatus which heats the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder.

[0007] According to the above-mentioned membrane formation equipment, a thin film can be formed on a substrate by supplying the raw material fluid which mixed the membrane formation raw material into the fluid or liquid of a supercritical condition to a substrate front face. Although this invention dissolves the condensation polymerization object with which molecular weight becomes alcohol, such as a methanol which is rich in volatility, or ethanol, from the metallic-oxide configuration element made into the formation object small (a carbon content is ), the metallic-oxide configuration element of difficulty solubility serves as a raw material solution with which the metallic-oxide configuration element made into the formation object by raising solubility using the supercritical fluid which is rich in solubility fully melted. By considering as a metallic-oxide thin film immediately after mixing this raw material solution, even if it uses alcohol, such as a methanol which is rich in volatility, or ethanol, since alcohol, such as a methanol which neither presentation change nor thickness change takes place, in addition is rich in volatility, or ethanol, can be used as a solvent, the target metallic-oxide thin film can be formed, without the carbon of the main configuration element of alcohol, such as a methanol or ethanol, remaining in a thin film in the thin film after formation.

[0008] The metal alkoxide which the membrane formation equipment concerning this invention becomes from the metallic-oxide configuration element for the purpose of formation, The substrate electrode holder which is membrane formation equipment which supplies the raw material fluid which mixed the fluid of the water of the known amount for carrying out partial hydrolysis of the metal alkoxide, alcohol, and a supercritical condition, and carries out thin film formation, and holds a substrate, It is characterized by providing the membrane formation chamber which holds this substrate electrode holder, the feeder style which supplies the above-mentioned raw material fluid to a substrate front face, and the heating apparatus which heats the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder.

[0009] Moreover, the above-mentioned membrane formation chamber can also be consisted of the substrate hold section which holds the substrate electrode holder holding a substrate, and the path hold section used as the path which is tied to this substrate hold section and supplies a raw material fluid to a substrate in the membrane formation equipment concerning this invention.

[0010] Moreover, in the membrane formation equipment concerning this invention, it is also possible to include further the rolling mechanism which rotates the above-mentioned substrate electrode holder. Thereby, the membrane formation to a part of substrate front face is repeated, and the membrane formation to the whole substrate front face is attained eventually.

[0011] Moreover, in the membrane formation equipment concerning this invention, it is also possible for the sonicator which gives supersonic vibration to either [ at least ] the above-mentioned feeder style or a substrate electrode holder to be included further. It becomes possible to crystallize by this the thin film which formed membranes to the substrate at low temperature.

[0012] Moreover, in the membrane formation equipment concerning this invention, it is also possible for the soft-X-ray irradiation equipment which irradiates the black light which irradiates ultraviolet rays, or soft X ray to be further included in the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder. It becomes possible to crystallize by this the thin film which formed membranes to the substrate at low temperature.

[0013] Moreover, the fluid container with which the carbon dioxide of the fluid of a supercritical condition or a liquid was contained in the membrane formation equipment concerning this invention, The membrane formation raw material container 1 with which the metal alkoxide as a membrane formation raw material was contained, The membrane formation raw material container 2 with which the water of the known amount for carrying out partial hydrolysis of the metal alkoxide was contained,

The alcoholic container with which alcohol was held, and the mixer connected to this fluid container, this membrane formation raw material container 1, this membrane formation raw material container 2, and this each of alcoholic container, It is possible for it to be the nozzle connected to this mixer, and to be also what has the nozzle which is arranged in a membrane formation chamber and sprays a membrane formation raw material.

[0014] Moreover, in the membrane formation equipment concerning this invention, it is also possible to include further the 1st temperature-control device which carries out the temperature control of the above-mentioned fluid container, and the 2nd temperature-control device which carries out the temperature control of the above-mentioned mixer. Moreover, in the membrane formation equipment concerning this invention, it is desirable that the above-mentioned alcohol is a methanol or ethanol.

[0015] The membrane formation equipment concerning this invention is membrane formation equipment which supplies the raw material fluid which mixed the carbon dioxide of the condensation polymerization object, the alcohol and the fluid of a supercritical condition which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, or a liquid, and carries out thin film formation. A membrane formation chamber, The 1st substrate electrode holder holding a substrate held in this membrane formation chamber, The feeder style which supplies the above-mentioned raw material fluid to the substrate front face held at the 1st substrate electrode holder, It is characterized by providing the crystallization chamber connected to the above-mentioned membrane formation chamber, the 2nd substrate electrode holder holding a substrate held in this crystallization chamber, and the heating apparatus which heats the substrate held at the 2nd substrate electrode holder.

[0016] By the process which the membrane formation approach concerning this invention is the membrane formation approach which forms a thin film using membrane formation equipment according to claim 1, and holds a substrate in a substrate electrode holder, and the feeder style With the process which forms a thin film on a substrate by mixing alcohol with a condensation polymerization object, mixing the carbon dioxide of this mixture, the fluid of a supercritical condition, or a liquid, forming a raw material fluid, and supplying this raw material fluid to a substrate front face, and heating apparatus It is characterized by providing the process which heat-treats to a substrate.

[0017] Moreover, in the membrane formation approach concerning this invention, it is also possible to spray the above-mentioned raw material fluid, giving supersonic vibration to either [ at least ] a nozzle or a substrate electrode holder at the process which forms the above-mentioned thin film.

[0018] According to the above-mentioned membrane formation approach, a thin film can be formed on a substrate by spraying from a nozzle the raw material fluid which mixed the membrane formation raw material in the fluid of a supercritical condition on a substrate front face. Moreover, if supersonic vibration is given to a nozzle in case a raw material fluid is sprayed from a nozzle, supply of the membrane formation raw material which could prevent getting a membrane formation raw material blocked in a nozzle, consequently was stabilized will be attained. Moreover, if supersonic vibration is given to a substrate electrode holder in case a raw material fluid is sprayed from a nozzle, supersonic vibration is given to a substrate, the stable crystal growth on the front face of a substrate becomes possible, and a thin film with a sufficient property can be formed.

[0019] Moreover, in the membrane formation approach concerning this invention, it is also possible to include further the process which irradiates ultraviolet rays or soft X ray in a thin film between the process which forms the above-mentioned thin film, and the process which performs the above-mentioned heat-treatment. Thereby, it becomes possible to crystallize a thin film at low temperature.

[0020] Moreover, as for the process which performs the above-mentioned heat-treatment, in the membrane formation approach concerning this invention, it is possible for it to be also what has the process which the temperature of a substrate is heated [ process ] to the 1st temperature and evaporates the alcohol on a substrate, the process which heats the temperature of a substrate to the 2nd temperature higher than the 1st temperature, and the process which heats the temperature of a substrate to the 3rd temperature higher than the 2nd temperature. In addition, the 1st temperature is about 150 degrees C, the 2nd temperature is about 400 degrees C, and the 3rd temperature is about 600 degrees C.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is the block diagram showing the outline of the membrane formation equipment by the gestalt of the 1st operation concerning this invention. This membrane formation equipment is membrane formation equipment which used the sol gel forming-membranes method.

[0022] This membrane formation equipment is equipped with the membrane formation chamber 1, and the substrate electrode holder 2 holding a substrate 3 is arranged in this membrane formation chamber 1. Moreover, under the substrate electrode holder 2 in the membrane formation chamber 1, the lamp heater 4 as heating apparatus is arranged. This lamp heater 4 is for crystallizing the thin film which formed membranes to the substrate 3, and it enables this to perform membrane formation and crystallization continuously within the same chamber. In addition, it is not necessary to necessarily arrange the lamp heater 4 under the substrate electrode holder 2, and if it is near the substrate electrode holder 2, it is also possible to arrange the lamp heater 4 in other locations.

[0023] Moreover, the nozzle 5 for spraying the raw material fluid which mixed the condensation polymerization object (membrane formation raw material) and alcohol which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, and the fluid (supercritical fluid) of a supercritical condition above the substrate electrode holder 2 in the membrane formation chamber 1 is arranged.

[0024] Sonicator 13b is connected to the nozzle 5. By giving supersonic vibration to a nozzle 5 by this sonicator 13b, it can prevent getting a membrane formation raw material blocked in a nozzle 5.

Moreover, sonicator 13a is connected to the substrate electrode holder 2. It becomes possible by giving supersonic vibration to a substrate 3 by this sonicator 13a to make it crystallize at low temperature. In addition, Sonicators 13a and 13b can use various equipments, if a supersonic wave is generated.

[0025] It connects with the vacuum pump 6 through the pressure regulating valve 14 at the membrane formation chamber 1. Vacuum suction of the inside of the membrane formation chamber 1 is carried out with a pressure regulating valve 14 and a vacuum pump 6. Moreover, the pressure gage 21 which measures the pressure in this chamber 1 is connected to the membrane formation chamber 1. Moreover, the nitrogen gas cylinder is connected to the membrane formation chamber 1 through the bulb 18, nitrogen gas is supplied in the membrane formation chamber 1 from this nitrogen gas cylinder, and the nitrogen purge of the inside of this chamber 1 is carried out.

[0026] Moreover, the oxygen cylinder is connected to the membrane formation chamber 1 by piping through the bulb 20 and the massflow controller (MFC) 27. A heating means 30 to heat these is attached in this piping, the massflow controller 27, and the bulb 20. And it is constituted so that the oxygen gas which control of flow was carried out with the massflow controller 27, and was heated by the heating means 30 may be supplied in the membrane formation chamber 1 from an oxygen cylinder.

[0027] The nozzle 5 is connected to the bulb 15 through the siphon tube 31, and this bulb 15 is connected to the mixer 7 through the siphon tube 32. A heating means (temperature-control device) 28 to heat these is attached in the mixer 7, the siphon tube 32, and the bulb 15.

[0028] The mixer 7 is connected to the bulb 16 through piping, and this bulb 16 is connected to the massflow controller (MFC) 25 through piping 33. This massflow controller 25 is connected to the alcoholic container 8 with which alcohol was held through piping 34. This alcoholic container 8 is connected to Ar bomb with which Ar gas was held through piping 35.

[0029] Moreover, the mixer 7 is connected to the bulb 17 through piping, and this bulb 17 is connected to the massflow controller (MFC) 26 through piping 36. This massflow controller 26 is connected to MO raw material container 10 with which the membrane formation raw material (MO raw material; metal organic raw material) was held through piping 37. This MO raw material container 10 is connected to Ar bomb with which Ar gas was held through piping 38.

[0030] Moreover, the mixer 7 is connected to 19 through the siphon tube 39, and this bulb 19 is connected to CO2 bomb 11 with which CO2 of a supercritical condition was held through the siphon tube 40. The pressure gage 23 which measures the pressure in this piping is connected to this siphon tube 40. Moreover, the pressure gage 22 which measures the pressure in this mixer is connected to the mixer 7.

[0031] The heating means (temperature-control device) 29 is formed in CO2 bomb 11, siphon tubes 39

and 40, and a bulb 19. CO2 bomb 11 etc. is wrapped for example, at the field-like heater (not shown), and, specifically, is heating those, such as CO2 bomb 11, at this field-like heater.

[0032] Moreover, membrane formation equipment is equipped with the control section (not shown). This control section controls actuation of the timing which sprays a raw material fluid, the amount of fuel spray, and Sonicators 13a and 13b, the timing of turning on and off of the lamp heater 4, etc. Moreover, this control section controls membrane formation equipment to realize the membrane formation approach mentioned later.

[0033] Here, it explains, referring to drawing 2 about the fluid of a supercritical condition. Drawing 2 is drawing showing the condition of the matter in the relation between temperature and a pressure.

[0034] Although it is known well that there are three conditions, a gas, a liquid, and a solid-state, in the matter, there is a supercritical condition which can be called 4th condition. As shown in drawing 2, although it is possible to liquefy if it carries out more than a certain pressure, at temperature lower than the critical temperature TC of a matter proper, above the critical point, the interface of vapor-liquid is extinguished, and a liquefaction phenomenon is no longer seen and comes to exist as a gas condition of non-condensable high density. Thus, the time of existing, after the matter has exceeded the peculiar critical temperature TC and the critical pressure PC is called supercritical fluid. For example, the critical points of a carbon dioxide are TC=31.0 degree C and PC=7.38MPa, and the carbon dioxide which exists above this temperature and a pressure is called a supercritical carbon dioxide.

[0035] The property of a solvent is governed by the interaction between molecules and depends for the magnitude in intermolecular distance strongly. Therefore, in the liquid solvent from which a consistency seldom changes, intermolecular distance hardly changes. On the other hand, by the fluid of a supercritical condition, the consistency can be continuously changed from the low consistency condition near a gas to the high density condition near a liquid. Since the solvent power of the matter is dependent on a consistency, this shows that solvent power can be fluctuated with consistency change by the fluid of a supercritical condition. Moreover, since the consistency of the fluid of a supercritical condition changes with temperature and pressures, it can control solubility by controlling the temperature of the fluid of a supercritical condition, and a pressure. The property of the high diffusion coefficient of the fluid of a supercritical condition and hypoviscosity excels [ physical properties / other ] in the field of mass transfer.

[0036] Next, it explains, referring to drawing 3 about the membrane formation approach using the membrane formation equipment shown in drawing 1. Drawing 3 is a graph which shows the temperature in the membrane formation chamber of the membrane formation equipment shown in drawing 1 in a membrane formation process, and the relation of time amount.

[0037] This membrane formation approach is one of the thin film forming methods under application of pressure, atmospheric pressure, or reduced pressure. Here, a carbon dioxide with sufficient affinity with a membrane formation raw material is used that it is comparatively easy to acquire a supercritical condition as supercritical fluid. However, it is also possible for supercritical fluid not to be limited to a carbon dioxide and to use other supercritical fluid (for example, water etc.). Since the advantage of using the fluid of a supercritical condition has the high diffusion coefficient, it is a point of being easy to spray since [ with a sufficient membrane formation raw material ] penetration and viscosity are low.

[0038] First, the substrate 3 shown in drawing 1 is laid and held in the substrate electrode holder 2. Temperature of the substrate 3 in this case is made into a room temperature. subsequently, the bulbs 16, 17, 18, 19, and 20 -- closing, a bulb 15, and a pressure regulating valve 14 -- opening -- a vacuum pump 6 -- the membrane formation chamber 1, siphon tubes 31, 32, and 39, and a mixer 7 -- vacuum suction of each interior is carried out. Under the present circumstances, internal pressure, such as the membrane formation chamber 1, is adjusted, and the interior, such as the membrane formation chamber 1, is made a predetermined pressure by the pressure regulating valve 14.

[0039] Subsequently, closing and bulbs 16 and 17 are opened for a bulb 15. The inside of the alcoholic container 8 is pressurized by Ar gas introduced through piping 35 from Ar bomb, and the alcohol (for example, a methanol, ethanol, or N butyl alcohol) by which control of flow was carried out with the massflow controller 25 is introduced in a mixer 7. The inside of MO raw material container 10 is

pressurized by Ar gas introduced through piping 38 from Ar bomb, and MO raw material (for example, Bi, La, Ti, Si, germanium) by which control of flow was carried out with the massflow controller 26 is introduced in a mixer 7. And MO raw material is mixed with alcohol in a mixer 7. In addition, it is because MO raw materials, such as La which is hard to treat, are used alone to mix alcohol. Moreover, degradation of MO raw material can be prevented by mixing MO raw material with alcohol, just before forming membranes.

[0040] Subsequently, closing and a bulb 19 are opened for bulbs 16 and 17, and the carbon dioxide (the temperature of 31 degrees C or more, pressure of 7.38 or more MPas) of a supercritical condition is introduced in a mixer 7 through siphon tubes 40 and 39 from CO2 bomb 11. And in a mixer 7, the carbon dioxide, the alcohol, and MO raw material of a supercritical condition are mixed, and a raw material fluid is produced. Under the present circumstances, since a supercritical carbon dioxide has the high diffusion coefficient, MO raw material melts well. Moreover, CO2 bomb 11, siphon tubes 40 and 39, and a bulb 19 are beforehand heated in temperature of 31 degrees C or more with the heating means 29, such as a field-like heater. By heating in temperature of 31 degrees C or more, the carbon dioxide in CO2 bomb 11 becomes supercritical fluid. In addition, if the temperature and the pressures to heat are 31 degrees C or more and 7.38 MPas or more, as mentioned above, the carbon dioxide of a supercritical condition can be made. It is acting as the monitor of the pressure in CO2 bomb 11 with the pressure gage 23.

[0041] Subsequently, closing and a bulb 15 are opened for a bulb 19. And the fuel spray (spray) of the raw material fluid in a mixer 7 is carried out on a substrate 3 from a nozzle 5 through siphon tubes 32 and 31. Under the present circumstances, a mixer 7, siphon tubes 31 and 32, and a bulb 15 are beforehand heated in temperature of 31 degrees C or more with the heating means 28. By heating in temperature of 31 degrees C or more, it can control that a raw material fluid carries out adiabatic expansion. Moreover, in case the fuel spray of the raw material fluid is carried out, supersonic vibration is given to both a nozzle 5, or substrate both [ either or ] 2 with Sonicators 13a and 13b. Moreover, as for the amount of fuel spray of a raw material fluid, it is desirable to consider as 10-200microl/min extent. The fluid of supercritical conditions, such as a supercritical carbon dioxide, has the advantage of being easy to spray since viscosity is low. Thus, a thin film is formed by the front face of a substrate 3.

[0042] Subsequently, as shown in drawing 3, the temperature of a substrate 3 is heated at the lamp heater 4 to 150 degrees C, and a substrate is held for 5 minutes at this temperature. Under the present circumstances, it is desirable to supply the oxygen by which opened closing and a bulb 20, and was heated by predetermined temperature with the heating means 30, and control of flow was carried out with the massflow controller 27 in the bulb 15 in the membrane formation chamber 1 from an oxygen cylinder, and to make the pressure in the membrane formation chamber 1 into about ordinary pressure -  $9.8 \times 10^5$  Pa. If the reason for heating oxygen supplies oxygen with a room temperature, since oxygen cannot get warm easily, the temperature on the front face of a substrate will fall and a property with a good thin film will no longer be acquired, it is for controlling that the temperature on the front face of a substrate falls.

[0043] In addition, RTA (rapid thermal annealing) performs temperature up of a substrate 3 rapidly. Thus, the alcohol contained in the raw material fluid on the front face of a substrate 3 can be evaporated. When the fluid containing a raw material deposits the reason for mixing alcohol in MO raw material on a substrate front face, it is because alcohol evaporates promptly, a superfluous solvent is removed, there is no porous part and the good thin film of step coverage nature is obtained. Moreover, although the membrane formation raw material which alcohol was made to mix is used, it is not necessary to necessarily mix to alcohol, and when using the membrane formation raw material which is not mixed to alcohol, the process which evaporates alcohol becomes unnecessary here. As a membrane formation raw material which is not mixed to alcohol, TEOS (tetraethyl orthochromatic silicate; tetraethylorthosilicate) etc. is mentioned, for example. In addition, since the thickness of the thin film applied by carrying out the spray of the mixture (raw material fluid) of a membrane formation raw material once is restricted, according to the thickness which needs the thin film which forms membranes, the spray process of the above-mentioned mixture and the heating process of a substrate may be repeated two or more times.



Moreover, if it is the temperature which is extent which can evaporate alcohol, it is also possible for the heating temperature and heating time of a substrate not to be limited in 150 degrees C and 5 minutes, and to use other heating temperature and other heating time.

[0044] Next, RTA heating of the temperature of a substrate 3 is carried out at the lamp heater 4 to 400 degrees C, and a substrate 3 is held for 5 minutes at this temperature. Thereby, the thin film which formed membranes to the substrate is crystallized. As mentioned above, when the reason which can be crystallized at about 400-degree C low temperature sprays a raw material fluid, it is because supersonic vibration is given to either even if there are few nozzles 5 or substrate electrode holders 2. Moreover, after replacing with supersonic vibration and spraying a raw material fluid, it is also possible to irradiate ultraviolet rays or soft X ray at a thin film, and it becomes possible to crystallize at about 400-degree C low temperature also by it. Moreover, if soft X ray is irradiated, when spraying a raw material fluid on a substrate, it can serve also as the role of the destaticization generated on a substrate front face.

[0045] Subsequently, RTA heating of the temperature of a substrate 3 is carried out at the lamp heater 4 to 600 degrees C, and a substrate 3 is held for 10 minutes at this temperature. Subsequently, the temperature of a substrate 3 is reduced to a room temperature. Thus, a thin film is formed on the front face of a substrate 3. In addition, the temperature and time amount which heat-treat a substrate can be variously changed into suitable temperature and time amount suitably according to a class, a membrane formation raw material, etc. of a thin film which are not limited in 400 degrees C and 5 minutes and to in 600 degrees C and 10 minutes, and form membranes.

[0046] Next, the membrane formation approach under application of pressure is explained. In addition, explanation of the same part as the membrane formation approach under the reduced pressure mentioned above is omitted.

[0047] First, a substrate 3 is laid and held in the substrate electrode holder 2. Temperature of the substrate 3 in this case is made into a room temperature. subsequently, the bulbs 16, 17, 19, and 20 -- closing, bulbs 15 and 18, and a pressure regulating valve 14 -- opening -- a nitrogen gas cylinder to nitrogen gas -- the membrane formation chamber 1, siphon tubes 31, 32, and 39, and a mixer 7 -- it introduces into each interior and a nitrogen purge is carried out. Subsequently, a pressure regulating valve 14 is closed and internal pressure, such as the membrane formation chamber 1, is pressurized to a predetermined pressure.

[0048] Subsequently, MO raw material is mixed with alcohol in a mixer 7 by the membrane formation approach under the reduced pressure mentioned above, and the same approach. After this, the fuel spray of the raw material fluid is carried out on a substrate through the same process as said membrane formation approach, and a thin film is formed on a substrate. Thus, since a raw material fluid is sprayed on a substrate under application of pressure, it can control that a raw material fluid carries out adiabatic expansion in the case of the fuel spray.

[0049] Next, the case where replaced with the carbon dioxide of a supercritical condition in the membrane formation approach under reduced pressure, and the carbon dioxide of a liquid is used is explained. In addition, explanation of the same part as the membrane formation approach under the reduced pressure mentioned above is omitted.

[0050] In case a raw material fluid is created within a mixer 7, liquid carbon dioxide (for example, 20 degrees C, 5.733MPa) is introduced in a mixer. In order to introduce liquid carbon dioxide, it replaces with the heating means 28 and 29, and a temperature-control device is arranged. The temperature-control device adjusts beforehand CO2 bomb 11, siphon tubes 40 and 39, and a bulb 19 to the temperature of 20 degrees C. Thereby, the carbon dioxide in CO2 bomb 11 becomes a liquid. In addition, it is also possible for the temperature and the pressure of liquid carbon dioxide not to be limited to 20 degrees C and 5.733MPa(s), and to use the liquid carbon dioxide of other conditions.

[0051] Moreover, in case a raw material fluid is sprayed on a substrate, the temperature-control device adjusts beforehand a mixer 7, siphon tubes 31 and 32, and a bulb 15 to the temperature of 20 degrees C. Said membrane formation approach and the same approach should just be used for others.

[0052] According to the gestalt of implementation of the above 1st, a thin film can be formed on a substrate by spraying the raw material fluid which mixed the membrane formation raw material to the

carbon dioxide of the fluid of a supercritical condition, or a liquid on a substrate front face.

[0053] Moreover, with the gestalt of this operation, in order to mix MO raw material with alcohol just before membrane formation, it becomes possible to form MO raw material to a substrate, without producing hydrolysis. As alcohol used here, low-molecular-weight alcohol is desirable, when a raw material fluid accumulates on a substrate front face by using this, alcohol evaporates promptly, a superfluous solvent is removed and the good thin film of step coverage nature can be obtained.

Moreover, by adjusting the amount of mixing of low-molecular-weight alcohol, the amount of solvents removed can be controlled and it becomes possible to control the thickness of a thin film easily.

[0054] Moreover, with the gestalt of this operation, since it has the sonicator 13, in case the mixture of a membrane formation raw material is sprayed from a nozzle 5, supersonic vibration can be given to a nozzle 5. Supply of the membrane formation raw material which could prevent getting a membrane formation raw material blocked in a nozzle 5 by this, consequently was stabilized is attained.

[0055] Moreover, with the gestalt of this operation, since it has the sonicator 13, in case the mixture of a membrane formation raw material is sprayed from a nozzle 5, supersonic vibration can be given to a substrate 3 by giving supersonic vibration to the substrate electrode holder 2. By this, it is possible to make it crystallize at low temperature, the stable crystal growth on the front face of a substrate becomes possible, and a thin film with a sufficient property can be formed. That is, it becomes possible by giving supersonic vibration to make it crystallize at 400 degrees C.

[0056] Drawing 4 is the block diagram of the membrane formation equipment in which the modification over the gestalt of operation of the 1st of this invention is shown. This modification divides on a substrate the chamber which forms a thin film, and the chamber which crystallizes a thin film.

[0057] As shown in drawing 4, membrane formation equipment has the conveyance room 51, the anteroom 53, the crystallization room 54, the washing room 55, and the membrane formation room 56. The carrier robot 52 which conveys a substrate to each \*\* is stationed at the conveyance room 51.

[0058] The nozzle 68 for spraying the raw material fluid which mixed the condensation polymerization object (membrane formation raw material) and alcohol which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, and the fluid (supercritical fluid) of a supercritical condition above the substrate electrode holder 63 in the membrane formation room 56 is arranged. This nozzle 68 is connected to supercritical fluid 74 and a pressure regulating valve 76 equipped with the mixer 71, MO raw material container 72, the alcoholic container 73, and the heating incubation device 75. Since it is the same as that of the case of the gestalt of said 1st operation almost as a device which supplies a raw material fluid to a nozzle 68, explanation is omitted.

[0059] The soft-X-ray unit (ESD) which irradiates soft X ray at the substrate held at the substrate electrode holder 63 is arranged at the membrane formation room 56. The substrate electrode holder is arranged in the anteroom 53.

[0060] The substrate electrode holder 62 is arranged in the washing room 55, and the heating heater 58 is arranged above this substrate electrode holder 62. The substrate electrode holder 62 is connected to the rolling mechanism 64 which rotates this electrode holder. Moreover, the substrate electrode holder is connected to the ultrasonic unit 65 which impresses a supersonic wave to this electrode holder. Moreover, the washing nozzle 66 which washes in alcohol the substrate held at the substrate electrode holder is arranged at the washing room 55. This washing nozzle 66 moves like an arrow head, and has come to be able to carry out the regurgitation of the alcohol to the whole substrate table rear face from the washing nozzle 66.

[0061] The substrate electrode holder 61 is arranged in the crystallization room 54, and the heating heater 57 is arranged at the upper and lower sides of this substrate electrode holder 61. Moreover, the device which supplies oxygen to this interior of a room is connected to the crystallization room 54. This device has the heating device 59 and heats the oxygen to supply.

[0062] the conveyance room 51, an anteroom 53, the crystallization room 54, the washing room 55, and the membrane formation room 56 -- respectively -- being alike -- the vacuum pump (not shown) which carries out vacuum suction of the interior is connected.

[0063] Next, the membrane formation approach using the membrane formation equipment shown in

drawing 4 is explained. First, a substrate is laid in the substrate electrode holder in an anteroom 53, and the preliminary exhaust air of the inside of an anteroom 53 is carried out with a vacuum pump. Subsequently, a substrate is conveyed in the membrane formation room 56 from the inside of an anteroom 53 with the carrier robot 52 in the conveyance room 51, and a substrate is held on the substrate electrode holder 63 in the membrane formation room 56.

[0064] Subsequently, membranes are formed by spraying a raw material fluid on the substrate front face in the membrane formation room 56. It assists by turning soft X ray to a substrate with the soft-X-ray unit 67, and irradiating during this membrane formation. Moreover, the procedure of the fuel spray is the same as that of the case of the gestalt of said 1st operation almost. Moreover, although soft X ray is used as assistance under membrane formation here, it is also possible to use the assistance by ultraviolet rays and the assistance by supersonic vibration like the gestalt of said 1st operation.

[0065] Subsequently, a substrate is conveyed in the washing room 55 from the inside of the membrane formation room 56 with the carrier robot 52 in the conveyance room 51, and a substrate is held on the substrate electrode holder 62 in the washing room 55. Subsequently, alcohol is breathed out at the substrate table rear face by the washing nozzle 66, and a substrate is washed. In addition, when making a thin film into a multilayer, it heat-treats at 150 degrees C at the heating heater 58 here for cellular clearance.

[0066] Subsequently, a substrate is conveyed in the crystallization room 54 from the inside of the washing room 55 with the carrier robot 52 in the conveyance room 51, and a substrate is held on the substrate electrode holder 61 in the crystallization room 54. Subsequently, the temperature of a substrate is heated at the heating heater 57 to 400 degrees C, and a substrate is held for 5 minutes at this temperature. Subsequently, the temperature of a substrate is heated at the heating heater 57 to 600 degrees C, and a substrate is held for 10 minutes at this temperature. Thereby, the carbon of MO raw material is removed and the thin film which formed membranes to the substrate is crystallized. In addition, in the crystallization room 54, the oxygen heated according to the heating device 59 is supplied if needed. Moreover, when thick-film-izing a thin film, the membrane formation processing mentioned above until it reached desired thickness is repeated.

[0067] Also in the above-mentioned modification, the same effectiveness as the gestalt of the 1st operation can be acquired.

[0068] Drawing 5 is the block diagram of the membrane formation equipment in which other modifications over the gestalt of operation of the 1st of this invention are shown. Other modifications divide on a substrate the chamber which forms a thin film, and the chamber which crystallizes a thin film.

[0069] As shown in drawing 5, membrane formation equipment has the conveyance room 81, the anteroom 83, the crystallization room 84, the washing room 85, and the membrane formation room 86. A different point from the membrane formation equipment shown in drawing 4 is mainly arrangement of each \*\*.

[0070] The carrier robot 82 and nozzle 98 which are shown in drawing 5, the soft-X-ray unit (ESD) 97, the substrate electrode holders 91 and 92, the heating heaters 87 and 88, a rolling mechanism 94, the ultrasonic unit 95, and the washing nozzle 96 are the same as the carrier robot 52 and nozzle 68 which are shown in drawing 4, the soft-X-ray unit (ESD) 67, the substrate electrode holders 61 and 62, the heating heaters 57 and 58, a rolling mechanism 64, the ultrasonic unit 65, and the washing nozzle 66.

[0071] The nozzle 98 for spraying the raw material fluid which mixed the condensation polymerization object (membrane formation raw material) and alcohol which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, and the fluid (supercritical fluid) of a supercritical condition above the substrate electrode holder 83 in the membrane formation room 86 is arranged. This nozzle 98 is connected to supercritical fluid and a pressure regulating valve equipped with the mixer, MO raw material container, the alcoholic container, and the heating incubation device like said modification. As a device which supplies a raw material fluid to a nozzle 98, it is the same as that of said modification almost.

[0072] Moreover, since the membrane formation approach using the membrane formation equipment

shown in drawing 5 is the same as the membrane formation approach by said modification almost, explanation is omitted.

[0073] Also in a modification besides the above, the same effectiveness as the gestalt of the 1st operation can be acquired.

[0074] In addition, it is possible for this invention not to be limited to the gestalt of the above-mentioned implementation, but to change variously, and to carry out. For example, it is possible to use it, changing various raw materials which fitted the thin film which forms membranes as a membrane formation raw material. Moreover, since the smaller one is desirable, the volume of a membrane formation chamber can also use the membrane formation chamber of the small volume. When the reason nil why the small membrane formation chamber of the volume is desirable sprays from a nozzle the supercritical fluid which is as follows, the adiabatic expansion of a raw material fluid becomes large, so that the volume of a membrane formation chamber is large, and, thereby, the temperature of a raw material fluid falls. When this temperature lowering is large, the raw material fluid by which the fuel spray was carried out will solidify. Even if the solidified raw material adheres to a substrate, it does not become the good film. Therefore, temperature lowering of the raw material fluid by adiabatic expansion can be effectively controlled by making the volume of a membrane formation chamber small.

[0075] It divides into the substrate hold section which holds the substrate electrode holder which held the substrate for the membrane formation chamber as an example of the membrane formation chamber of the small volume, and the path which is tied to this substrate hold section and supplies a raw material fluid to a substrate and the becoming path hold section, and this path hold section is formed in the small volume as much as possible. Since all substrate front faces cannot be formed by package when the field which the path hold section and the substrate hold section are mutually connected inside, and connects these is smaller than a substrate front face, it is desirable to form the whole eventually by forming a thin film, establishing the substrate rolling mechanism which rotates a substrate and rotating a substrate. It is possible to raise thickness distribution by optimizing the physical relationship of the location of a nozzle and the medial axis of a substrate revolution.

[0076] Next, the gestalt of the 2nd operation concerning this invention is explained. The condensation polymerization object for ferroelectric thin film formation is explained here. In order to form oxide thin films, such as a ferroelectric, generally, the so-called sol gel solution which dissolved a metal alkoxide, an organic-acid salt, mineral salt, etc. in organic solvents, such as alcohol, is used. However, in almost all cases, a metal alkoxide is used if it restricts to semi-conductor processes. The metal alkoxide has fixed vapor pressure and is because a high grade article can be easily obtained by passing through a heating reflux (distillation) process. And it dissolves in organic solvents, such as alcohol, easily, and a metal alkoxide reacts with water, constitutes hydroxylation gel or the letter of precipitate, and produces a metallic oxide according to the baking process in the inside of an oxidizing atmosphere.

[0077] Semimetals, such as Si, are included as a metallic element which forms the metal alkoxide as used in the field of this invention here. Alkali metal: K, Li, Na, alkaline-earth-metal: Ba, calcium, Mg and Sr, III group: aluminum, B and In, IV group: Si, germanium, Sn, V group :P Sb, Bi, transition-element: Y, Ti, Zr, Nb, Ta, V and W, a lanthanoids: La, Ce, and Nd are shown.

[0078] Next, Si is explained to an example for the advantage at the time of using a metal alkoxide for a start raw material. As shown in drawing 6, "n= molecule length (magnitude)" is controllable by controlling condensation polymerization by partial hydrolysis. That is, the condensation polymerization reaction of the metal alkoxide itself is controllable by adding the water of a known amount.

[0079] That is, the membrane formation equipment by this invention can use as a raw material solution what carried out the full dissolution of the condensation polymerization reactant of the metal alkoxide formed by using the water of a metal alkoxide and a known amount into supercritical fluid, and a thin film can be obtained by applying to a substrate at this raw material solution creation and coincidence. The alkoxide of Pb, Zr, and Ti instead of this Si by and the thing to do for mixed condensation polymerization (partial hydrolysis) Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub> [ so-called ] which each element combined through the oxygen atom (PZT) The condensation polymerization object for ferroelectric formation is acquired. What carried out the full dissolution of this condensation polymerization object into supercritical fluid

can be used as a raw material solution, and a PZT ferroelectric thin film can be obtained by applying to a substrate at this raw material solution creation and coincidence.

[0080] Next, the PZT condensation polymerization object production approach used by this invention is described. In the gestalt of this operation The system of a metal alkoxide and a carboxylic-acid metal salt, As a start raw material of Pb (lead), namely, lead acetate ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) ( $2\text{Pb}$  and  $3\text{H}_2\text{O}$ ), Zirconium tetra--n-butoxide ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}$ ) ( $4\text{Zr}$ ) is taken up and explained as a start raw material of Ti (titanium) as titanium tetraisopropoxide ( $\text{CH}_3$ ) ( $2\text{CHO}$ ) ( $4\text{Ti}$ ) and a start raw material of Zr (zirconium).

[0081] Since it is the point to adjust the polymerization degree of a hydrolysis polycondensation object by adding the adjusted water of an amount as mentioned above,  $3\text{H}_2\text{O}$  in  $2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Pb}$  and  $3\text{H}_2\text{O}$  which exists as water of crystallization is unnecessary. Then ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), the water in  $2\text{Pb}$  and  $3\text{H}_2\text{O}$  is removed, i.e., heating reflux was carried out with  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , and water was made to distill with azeotropy with a solvent. The chemical structure of the viscous liquid obtained by distilling off is  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{PbO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  and  $\text{XH}_2\text{O}$  ( $X < 0.5$ ) to which one of the acetate ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -) of  $2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Pb}$  and  $3\text{H}_2\text{O}$  replaced the 2-methoxyethoxy radical ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ -). An acetic acid ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) and its ester ( $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  and water ( $\text{H}_2\text{O}$ )) of an acetic acid and  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  arise in the case of this substitution reaction.

[0082]

$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$  and  $3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{PbO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  and  $\text{XH}_2\text{O}$  ( $X < 0.5$ )

[0083] Next, when the alcoholic following exchange reaction occurs and a solvent does not exist in  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  by melting  $4(2(\text{CH}_3)\text{CHO})\text{Ti}$ , it exists by 1.4 \*\*\*\*. ( $\text{CH}_3$ ) As for  $4\text{Ti}$ , a part or all of the isopropoxy group ( $\text{CH}_3$ ) ( $2\text{CHO}$ -) replaces a 2-methoxyethoxy radical ( $2\text{CHO}$ ).

[0084]

$(\text{CH}_3)_4\text{Ti} + n\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow 4(2(\text{CH}_3)\text{CHO})_n\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_n$  ( $2\text{CHO}$ ) ( $n=1-4$ )

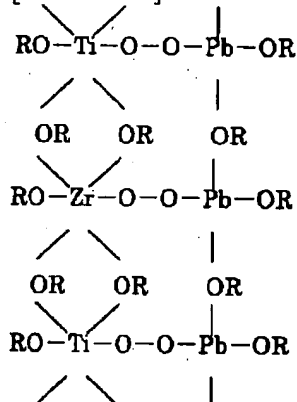
[0085] Next, also when dissolving  $4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Zr}$  in  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , the same alcoholic exchange reaction arises.

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Zr} + n\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_n$  ( $n=1-4$ )

[0086] The gel which mixed these 3 liquid is enclosed with the raw material container 1 of the thin film deposition system by this invention. Furthermore, by adding water [ finishing / the location survey in the raw material container 2 ] to this molecule, hydrolysis is controlled, it is the condensation polymerization object for PZT ferroelectric thin film formation which was used as the bigger molecule, and the following polymers exist in a solution.

[0087]

[Formula 1]



[0088] Moreover, after mixing with soluble high supercritical fluid the solution which performed viscosity control for the above-mentioned condensation polymerization object gel for PZT ferroelectric thin film formation by the methanol or ethanol, the amorphous thin film of a PZT ferroelectric can be formed by applying on a substrate. A desired PZT ferroelectric thin film is formed by carrying out heating crystallization of this in an oxidizing atmosphere.

[0089] With the gestalt of this operation, after mixing CO<sub>2</sub> of the above-mentioned condensation polymerization object for ferroelectric thin film formation, a methanol, and a supercritical condition by 1:1:1 and applying on a Pt coat Si substrate, when temporary baking was performed in 400-degree-C atmospheric air, PZT amorphous \*\*\*\*\* of the 5nm thickness was carried out.

[0090] After repeating the above-mentioned process 14 times, it crystallized at 600 degrees C in the oxygen ambient atmosphere, and the PZT thin film of 70nm thickness was formed. Then, after carrying out vacuum evaporatio formation of diameter 100micrometerphi and the up Pt electrode with a thickness of 100nm in the PZT upper part, it is drawing 7 (a) which evaluated strong dielectric characteristics.

[0091] Thin film formation was performed using the raw material solution which mixed CO<sub>2</sub> of a SBT condensation polymerization object, ethanol, and a supercritical condition by 1:1:1 similarly. The strong dielectric characteristics at this time are drawing 7 (b).

[0092]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the membrane formation equipment and the membrane formation approach of forming a thin film using the raw material fluid which mixed the membrane formation raw material into the fluid or liquid of a supercritical condition can be offered.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The substrate electrode holder which is membrane formation equipment which supplies the raw material fluid which mixed the carbon dioxide of the condensation polymerization object, the alcohol and the fluid of a supercritical condition which consist of a metallic-oxide configuration element made into the formation object, or a liquid, and carries out thin film formation, and holds a substrate, Membrane formation equipment characterized by providing the membrane formation chamber which holds this substrate electrode holder, the feeder style which supplies the above-mentioned raw material fluid to a substrate front face, and the heating apparatus which heats the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder.

[Claim 2] The water of the known amount for carrying out partial hydrolysis of the metal alkoxide which consists of a metallic-oxide configuration element for the purpose of formation, and its metal alkoxide, The substrate electrode holder which is membrane formation equipment which supplies the raw material fluid which mixed the fluid of alcohol and a supercritical condition, and carries out thin film formation, and holds a substrate, Membrane formation equipment characterized by providing the membrane formation chamber which holds this substrate electrode holder, the feeder style which supplies the above-mentioned raw material fluid to a substrate front face, and the heating apparatus which heats the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder.

[Claim 3] The above-mentioned membrane formation chamber is membrane formation equipment according to claim 1 or 2 characterized by consisting of the substrate hold section which holds the substrate electrode holder holding a substrate, and the path hold section used as the path which is tied to this substrate hold section and supplies a raw material fluid to a substrate.

[Claim 4] Membrane formation equipment according to claim 3 characterized by including further the rolling mechanism which rotates the above-mentioned substrate electrode holder.

[Claim 5] It is membrane formation equipment given in any 1 term among claims 1-4 characterized by including further the sonicator which gives supersonic vibration to either [ at least ] the above-mentioned feeder style or a substrate electrode holder.

[Claim 6] It is membrane formation equipment given in any 1 term among claims 1-4 characterized by including further the soft-X-ray irradiation equipment which irradiates the black light which irradiates ultraviolet rays, or soft X ray in the substrate held at the above-mentioned substrate electrode holder.

[Claim 7] The fluid container with which, as for the above-mentioned feeder style, the carbon dioxide of the fluid of a supercritical condition or a liquid was contained, The membrane formation raw material container with which the membrane formation raw material was contained, and the alcoholic container with which alcohol was held, The mixer which is a mixer connected to this fluid container, this membrane formation raw material container, and this each of alcoholic container, mixes the above-mentioned carbon dioxide, a membrane formation raw material, and alcohol, and forms a raw material fluid, It is membrane formation equipment given in any 1 term among claims 1-6 characterized by being the nozzle connected to this mixer and being what has the nozzle which is arranged in a membrane formation chamber and sprays a raw material fluid.

[Claim 8] The fluid container with which, as for the above-mentioned feeder style, the carbon dioxide of the fluid of a supercritical condition or a liquid was contained, The membrane formation raw material container 1 with which the metal alkoxide as a membrane formation raw material was contained, The membrane formation raw material container 2 with which the water of the known amount for carrying out partial hydrolysis of the metal alkoxide was contained, The alcoholic container with which alcohol was held, and the mixer connected to this fluid container, this membrane formation raw material container 1, this membrane formation raw material container 2, and this each of alcoholic container, It is membrane formation equipment given in any 1 term among claims 1-6 characterized by being the nozzle connected to this mixer and being what has the nozzle which is arranged in a membrane formation chamber and sprays a membrane formation raw material.

[Claim 9] It is membrane formation equipment given in any 1 term among claims 1-8 characterized by the above-mentioned alcohol being a methanol or ethanol.

[Claim 10] By the process which is the membrane formation approach which forms a thin film using membrane formation equipment according to claim 1, and holds a substrate in a substrate electrode holder, and the feeder style With the process which forms a thin film on a substrate by mixing alcohol with a condensation polymerization object, mixing the carbon dioxide of this mixture, the fluid of a supercritical condition, or a liquid, forming a raw material fluid, and supplying this raw material fluid to a substrate front face, and heating apparatus The membrane formation approach characterized by providing the process which heat-treats to a substrate.

[Claim 11] The membrane formation approach according to claim 10 characterized by spraying the above-mentioned raw material fluid, giving supersonic vibration to either [ at least ] a nozzle or a substrate electrode holder in the process which forms the above-mentioned thin film.

[Claim 12] The membrane formation approach according to claim 10 characterized by including further the process which irradiates ultraviolet rays or soft X ray at a thin film between the process which forms the above-mentioned thin film, and the process which performs the above-mentioned heat-treatment.

[Claim 13] The process which performs the above-mentioned heat-treatment is the membrane-formation approach given in any 1 term among claims 10-12 characterized by to be what has the process which the temperature of a substrate is heated [ process ] to the 1st temperature and evaporates the alcohol on a substrate, the process which heats the temperature of a substrate to the 2nd temperature higher than the 1st temperature, and the process which heats the temperature of a substrate to the 3rd temperature higher than the 2nd temperature.

---

[Translation done.]



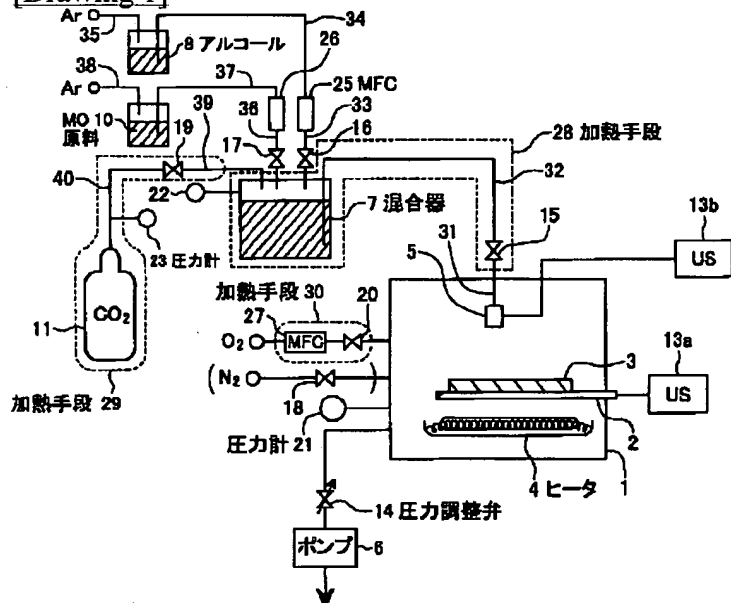
**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

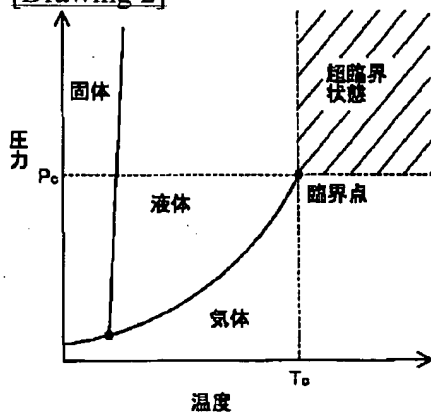
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

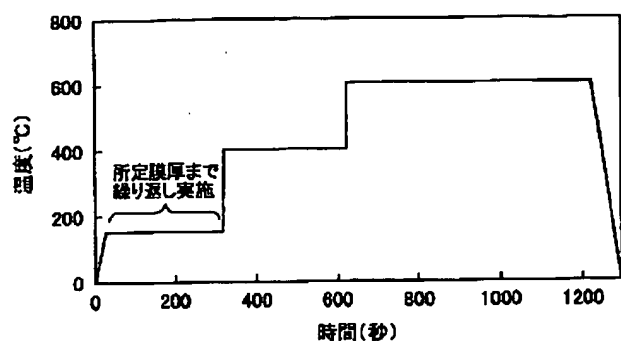
[Drawing 1]



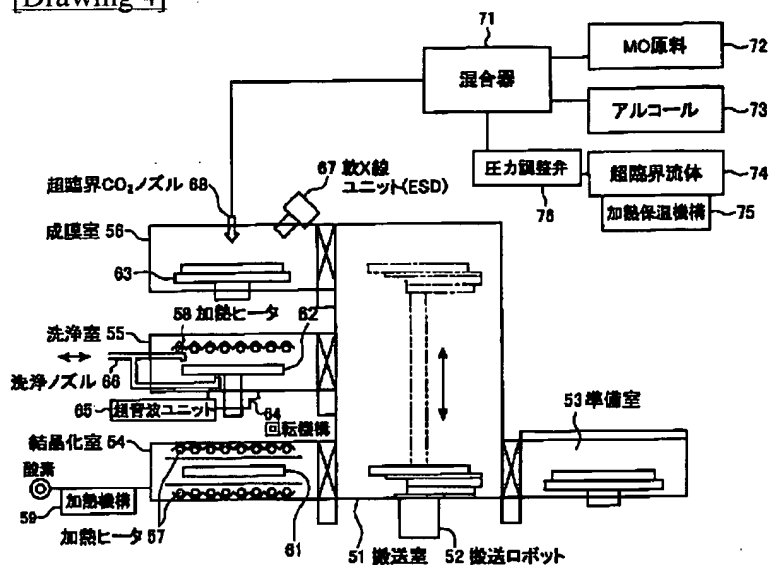
[Drawing 2]



[Drawing 3]

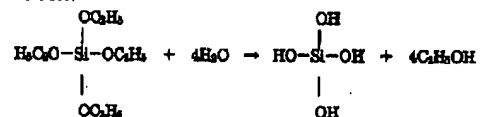


[Drawing 4]

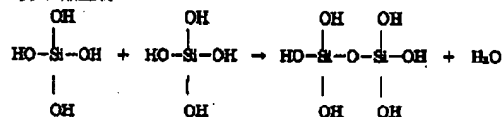


[Drawing 6]

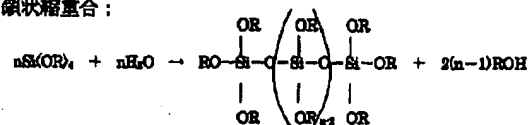
①加水分解:



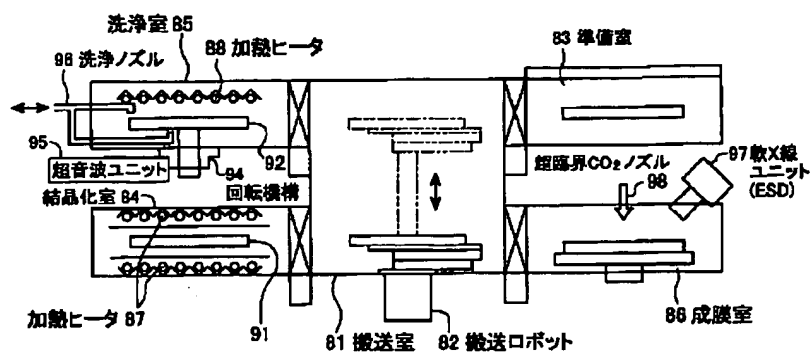
(2) 2分子縮重合:



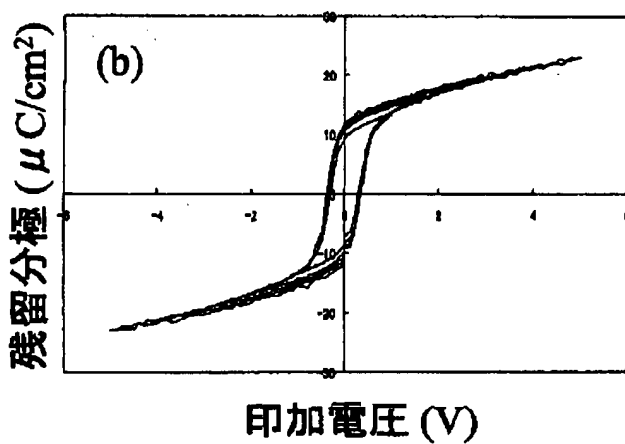
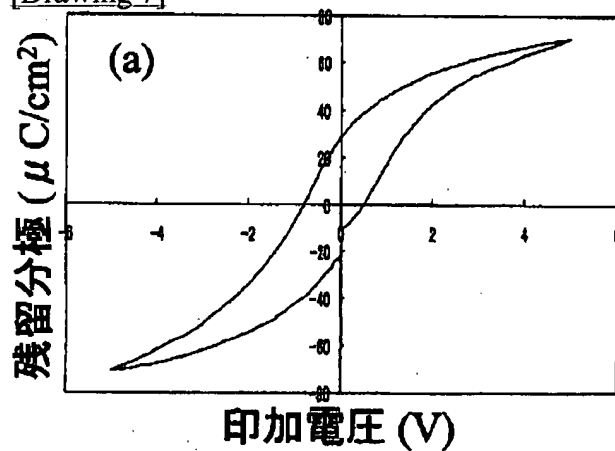
鎖状縮重合:



[Drawing 5]



[Drawing 7]



[Translation done.]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体とアルコールと超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素とを混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置であって、

基板を保持する基板ホルダーと、

この基板ホルダーを収容する成膜チャンバーと、

上記原料流体を基板表面に供給する供給機構と、

上記基板ホルダーに保持された基板を加熱する加熱装置と、

を具備することを特徴とする成膜装置。

【請求項2】 形成目的の金属酸化物構成元素からなる金属アルコキシド、その金属アルコキシドを部分加水分解するための既知量の水、アルコール及び超臨界状態の流体を混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置であって、

基板を保持する基板ホルダーと、

この基板ホルダーを収容する成膜チャンバーと、

上記原料流体を基板表面に供給する供給機構と、

上記基板ホルダーに保持された基板を加熱する加熱装置と、

を具備することを特徴とする成膜装置。

【請求項3】 上記成膜チャンバーは、基板を保持した基板ホルダーを収容する基板収容部と、この基板収容部に繋げられ、原料流体を基板に供給する経路となる経路収容部からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜装置。

【請求項4】 上記基板ホルダーを回転させる回転機構をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載の成膜装置。

【請求項5】 上記供給機構及び基板ホルダーの少なくとも一方に超音波振動を与える超音波発生装置をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項記載の成膜装置。

【請求項6】 上記基板ホルダーに保持された基板に紫外線を照射する紫外線照射装置又は軟X線を照射する軟X線照射装置をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項記載の成膜装置。

【請求項7】 上記供給機構は、超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素が収納された流体容器と、成膜原料が収納された成膜原料容器と、アルコールが収納されたアルコール容器と、該流体容器、該成膜原料容器及び該アルコール容器それぞれに接続された混合器であって上記二酸化炭素、成膜原料及びアルコールを混合して原料流体を形成する混合器と、この混合器に接続されたノズルであって成膜チャンバー内に配置され原料流体を噴霧するノズルと、を有するものであることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項記載の成膜装置。

【請求項8】 上記供給機構は、超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素が収納された流体容器と、成膜原料と

しての金属アルコキシドが収納された成膜原料容器1と、その金属アルコキシドを部分加水分解するための既知量の水が収納された成膜原料容器2と、アルコールが収納されたアルコール容器と、該流体容器、該成膜原料容器1、該成膜原料容器2及び該アルコール容器それぞれに接続された混合器と、この混合器に接続されたノズルであって成膜チャンバー内に配置され成膜原料を噴霧するノズルと、を有するものであることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項記載の成膜装置。

10 【請求項9】 上記アルコールがメタノール又はエタノールであることを特徴とする請求項1～8のうちいずれか1項記載の成膜装置。

【請求項10】 請求項1に記載の成膜装置を用いて薄膜を成膜する成膜方法であって、基板ホルダーに基板を保持する工程と、供給機構により、縮重合体とアルコールを混合し、この混合物と超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素とを混合して原料流体を形成し、この原料流体を基板表面に供給することで基板上に薄膜を成膜する工程と、加熱装置により、基板に加熱処理を施す工程と、を具備することを特徴とする成膜方法。

【請求項11】 上記薄膜を成膜する工程においてノズル及び基板ホルダーの少なくとも一方に超音波振動を与えながら上記原料流体を噴霧することを特徴とする請求項10に記載の成膜方法。

【請求項12】 上記薄膜を成膜する工程と上記加熱処理を施す工程との間に、薄膜に紫外線又は軟X線を照射する工程をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載の成膜方法。

30 【請求項13】 上記加熱処理を施す工程は、基板の温度を第1温度まで加熱して基板上のアルコールを蒸発させる工程と、基板の温度を第1温度より高い第2温度まで加熱する工程と、基板の温度を第2温度より高い第3温度まで加熱する工程と、を有するものであることを特徴とする請求項10～12のうちいずれか1項記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、目的の金属酸化物構成元素からなる縮重合体とアルコールと超臨界状態の流体又は液体とを混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置及び成膜方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品から汚れを抽出する洗浄プロセスに超臨界二酸化炭素を利用する技術がある。この洗浄プロセスは、洗浄対象物を入れる洗浄槽と、抽出した汚れと二酸化炭素を分離する分離槽と、それに超臨界二酸化炭素の送液系からなる。洗浄対象物を洗浄槽に入れ、そこへ二酸化炭素を送り所定の圧力にして、洗浄対象物に付着している汚れを二酸化炭素の中に溶かし込む。汚

れを抽出した超臨界二酸化炭素は分離槽に導入後、分離槽が所定の圧力まで減圧され、汚れと分離される。二酸化炭素はリサイクルされ、洗浄対象物は洗浄槽を減圧して取り出され、洗浄が終了する。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように電子部品の洗浄プロセスに超臨界二酸化炭素を利用する技術は従来から知られているが、超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の流体を他の用途に用いることについて発明者は鋭意研究を行った。その結果、超臨界状態の流体を用いて薄膜を成膜する成膜方法及び成膜装置を見出した。

【0004】さらに、スピンコート法等で金属酸化物薄膜を形成する場合に使用するゾルゲル溶液等は長期保存を第一に考え、溶媒としてn-ブチルアルコール等の比較的分子量が大きく蒸発しにくいアルコールを用いている。このことは、溶媒アルコールの揮発による、組成変化や膜厚変化を極力少なく抑えるために行われている。その反面、比較的分子量が大きく蒸発しにくいアルコールを用いることで、作成後の金属酸化物薄膜中に溶媒アルコール主構成元素である炭素が残留してしまうという課題があった。

【0005】本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、超臨界状態の流体又は液体に成膜原料を混合した原料流体を用いて薄膜を成膜する成膜装置及び成膜方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る成膜装置は、形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体とアルコールと超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素とを混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置であって、基板を保持する基板ホルダーと、この基板ホルダーを収容する成膜チャンバーと、上記原料流体を基板表面に供給する供給機構と、上記基板ホルダーに保持された基板を加熱する加熱装置と、を具備することを特徴とする。

【0007】上記成膜装置によれば、超臨界状態の流体又は液体に成膜原料を混合した原料流体を基板表面に供給することにより、基板上に薄膜を成膜することができる。本発明は、例えば分子量が小さく（炭素含有量が少なく）、揮発性に富むメタノールあるいはエタノールなどのアルコールに形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体を溶解させるが、難溶解性の金属酸化物構成元素は溶解性に富む超臨界流体を用いて溶解性を向上させることで形成目的とする金属酸化物構成元素が十分に溶け込んだ原料溶液となる。この原料溶液を混合直後に金属酸化物薄膜とすることで、揮発性に富むメタノールあるいはエタノールなどのアルコールを用いても、組成変化や膜厚変化が起こることがなく、加えて、揮発性に富むメタノールあるいはエタノールなどのアルコールを溶媒として用いることが出来るため、形成後の薄膜

中にメタノールあるいはエタノールなどのアルコールの主構成元素の炭素が薄膜中に残留することなく目的の金属酸化物薄膜が形成できる。

【0008】本発明に係る成膜装置は、形成目的の金属酸化物構成元素からなる金属アルコキシド、その金属アルコキシドを部分加水分解するための既知量の水、アルコール及び超臨界状態の流体を混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置であって、基板を保持する基板ホルダーと、この基板ホルダーを収容する成膜チャンバーと、上記原料流体を基板表面に供給する供給機構と、上記基板ホルダーに保持された基板を加熱する加熱装置と、を具備することを特徴とする。

【0009】また、本発明に係る成膜装置において、上記成膜チャンバーは、基板を保持した基板ホルダーを収容する基板収容部と、この基板収容部に繋がられ、原料流体を基板に供給する経路となる経路収容部からなることも可能である。

【0010】また、本発明に係る成膜装置において、上記基板ホルダーを回転させる回転機構をさらに含むことも可能である。これにより、基板表面の一部への成膜を繰り返して最終的に基板表面全体への成膜が可能となる。

【0011】また、本発明に係る成膜装置においては、上記供給機構及び基板ホルダーの少なくとも一方に超音波振動を与える超音波発生装置をさらに含むことも可能である。これにより、基板に成膜した薄膜を低温で結晶化させることが可能になる。

【0012】また、本発明に係る成膜装置において、上記基板ホルダーに保持された基板に紫外線を照射する紫外線照射装置又は軟X線を照射する軟X線照射装置をさらに含むことも可能である。これにより、基板に成膜した薄膜を低温で結晶化させることが可能になる。

【0013】また、本発明に係る成膜装置において、超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素が収納された流体容器と、成膜原料としての金属アルコキシドが収納された成膜原料容器1と、その金属アルコキシドを部分加水分解するための既知量の水が収納された成膜原料容器2と、アルコールが収容されたアルコール容器と、該流体容器、該成膜原料容器1、該成膜原料容器2及び該アルコール容器それぞれに接続された混合器と、この混合器に接続されたノズルであって成膜チャンバー内に配置され成膜原料を噴霧するノズルと、を有するものであることも可能である。

【0014】また、本発明に係る成膜装置においては、上記流体容器を温度調整する第1の温度調整機構と、上記混合器を温度調整する第2の温度調整機構と、をさらに含むことも可能である。また、本発明に係る成膜装置において、上記アルコールがメタノール又はエタノールであることが好ましい。

【0015】本発明に係る成膜装置は、形成目的とする

金属酸化物構成元素からなる縮重合体とアルコールと超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素とを混合した原料流体を供給して薄膜形成する成膜装置であって、成膜チャンパーと、この成膜チャンパー内に収容された、基板を保持する第1基板ホルダーと、第1基板ホルダーに保持された基板表面上に上記原料流体を供給する供給機構と、上記成膜チャンパーに接続された結晶化チャンパーと、この結晶化チャンパー内に収容された、基板を保持する第2基板ホルダーと、第2基板ホルダーに保持された基板を加熱する加熱装置と、を具備することを特徴とする。

【0016】本発明に係る成膜方法は、請求項1に記載の成膜装置を用いて薄膜を成膜する成膜方法であって、基板ホルダーに基板を保持する工程と、供給機構により、縮重合体とアルコールを混合し、この混合物と超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素とを混合して原料流体を形成し、この原料流体を基板表面に供給することで基板上に薄膜を成膜する工程と、加熱装置により、基板に加熱処理を施す工程と、を具備することを特徴とする。

【0017】また、本発明に係る成膜方法においては、上記薄膜を成膜する工程でノズル及び基板ホルダーの少なくとも一方に超音波振動を与えながら上記原料流体を噴霧することも可能である。

【0018】上記成膜方法によれば、超臨界状態の流体に成膜原料を混合した原料流体をノズルから基板表面に噴霧することにより、基板上に薄膜を成膜することができる。また、ノズルから原料流体を噴霧する際、ノズルに超音波振動を与えると、ノズル内に成膜原料が詰ってしまうのを防止することができ、その結果、安定した成膜原料の供給が可能となる。また、ノズルから原料流体を噴霧する際、基板ホルダーに超音波振動を与えると、基板に超音波振動が与えられ、基板表面での安定した結晶成長が可能となり、特性の良い薄膜を形成することができる。

【0019】また、本発明に係る成膜方法においては、上記薄膜を成膜する工程と上記加熱処理を施す工程との間に、薄膜に紫外線又は軟X線を照射する工程をさらに含むことも可能である。これにより、薄膜を低温で結晶化させることが可能になる。

【0020】また、本発明に係る成膜方法において、上記加熱処理を施す工程は、基板の温度を第1温度まで加熱して基板上のアルコールを蒸発させる工程と、基板の温度を第1温度より高い第2温度まで加熱する工程と、基板の温度を第2温度より高い第3温度まで加熱する工程と、を有するものであることも可能である。なお、第1の温度が例えば150℃程度であり、第2の温度が例えば400℃程度であり、第3の温度が例えば600℃程度である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明に係る第1の実施の形態による成膜装置の概略を示す構成図である。この成膜装置はソルゲル成膜法を用いた成膜装置である。

【0022】この成膜装置は成膜チャンパー1を備えており、この成膜チャンパー1内には基板3を保持する基板ホルダー2が配置されている。また、成膜チャンパー1内における基板ホルダー2の下方には加熱装置としてのランプヒータ4が配置されている。このランプヒータ4は基板3に成膜した薄膜を結晶化させるためのものであり、これにより同一チャンパー内で成膜・結晶化を連続して行うことが可能になる。なお、ランプヒータ4は必ずしも基板ホルダー2の下方に配置する必要はなく、基板ホルダー2の近傍であれば、他の位置にランプヒータ4を配置することも可能である。

【0023】また、成膜チャンパー1内における基板ホルダー2の上方には、形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体（成膜原料）とアルコールと超臨界状態の流体（超臨界流体）とを混合した原料流体を噴霧するためのノズル5が配置されている。

【0024】ノズル5には超音波発生装置13bが接続されている。この超音波発生装置13bによってノズル5に超音波振動を与えることにより、ノズル5内に成膜原料が詰ってしまうのを防止することができる。また、基板ホルダー2には超音波発生装置13aが接続されている。この超音波発生装置13aにより基板3に超音波振動を与えることにより低温で結晶化させることが可能になる。なお、超音波発生装置13a、13bは超音波を発生させるものであれば種々の装置を用いることが可能である。

【0025】成膜チャンパー1には圧力調整弁14を介して真空ポンプ6に接続されている。圧力調整弁14及び真空ポンプ6により成膜チャンパー1内を真空引きするようになっている。また、成膜チャンパー1には、該チャンパー1内の圧力を測定する圧力計21が接続されている。また、成膜チャンパー1にはバルブ18を介して窒素ボンベが接続されており、この窒素ボンベから成膜チャンパー1内に窒素ガスを供給して該チャンパー1内を窒素パージするようになっている。

【0026】また、成膜チャンパー1にはバルブ20、マスフローコントローラ（MFC）27を介して酸素ボンベが配管によって接続されている。この配管、マスフローコントローラ27及びバルブ20には、これらを加熱する加熱手段30が取り付けられている。そして、マスフローコントローラ27によって流量制御され加熱手段30によって加熱された酸素ガスが酸素ボンベから成膜チャンパー1内に供給されるように構成されている。

【0027】ノズル5はサイフォン管31を介してバルブ15に接続されており、このバルブ15はサイフォン

管32を介して混合器7に接続されている。混合器7、サイフォン管32及びバルブ15には、これらを加熱する加熱手段(温度調整機構)28が取り付けられている。

【0028】混合器7は配管を介してバルブ16に接続されており、このバルブ16は配管33を介してマスフローコントローラ(MFC)25に接続されている。このマスフローコントローラ25は、アルコールが収容されたアルコール容器8に配管34を介して接続されている。このアルコール容器8はArガスが収容されたArボンベに配管35を介して接続されている。

【0029】また、混合器7は配管を介してバルブ17に接続されており、このバルブ17は配管36を介してマスフローコントローラ(MFC)26に接続されている。このマスフローコントローラ26は、成膜原料(MO原料; metal organic原料)が収容されたMO原料容器10に配管37を介して接続されている。このMO原料容器10はArガスが収容されたArボンベに配管38を介して接続されている。

【0030】また、混合器7はサイフォン管39を介して19に接続されており、このバルブ19は、超臨界状態のCO<sub>2</sub>が収容されたCO<sub>2</sub>ボンベ11にサイフォン管40を介して接続されている。このサイフォン管40には、該配管内の圧力を測定する圧力計23が接続されている。また、混合器7には、該混合器内の圧力を測定する圧力計22が接続されている。

【0031】CO<sub>2</sub>ボンベ11、サイフォン管39、40及びバルブ19には加熱手段(温度調整機構)29が設けられている。具体的には、CO<sub>2</sub>ボンベ11などは例えば面状ヒータ(図示せず)によって包まれており、この面状ヒータによってCO<sub>2</sub>ボンベ11などのを加熱している。

【0032】また、成膜装置は制御部(図示せず)を備えている。この制御部は、原料流体を噴霧するタイミングや噴霧量、超音波発生装置13a、13bの動作、ランプヒータ4のオン・オフのタイミングなどを制御するものである。また、この制御部は、後述する成膜方法を実現するように成膜装置を制御するものである。

【0033】ここで、超臨界状態の流体について図2を参照しつつ説明する。図2は、温度と圧力の関係における物質の状態を示す図である。

【0034】物質には気体、液体、固体の三つの状態があることはよく知られているが、この他に第4の状態といえる超臨界状態がある。図2に示すように、物質固有の臨界温度T<sub>C</sub>より低い温度では、ある圧力以上にすれば液化することが可能であるが、臨界点以上では気液の界面が消滅し、液化現象は見られなくなり、非凝縮性高密度のガス状態として存在するようになる。このように物質がその固有な臨界温度T<sub>C</sub>及び臨界圧力P<sub>C</sub>を超えた状態で存在するときを超臨界流体という。例えば、二酸化

炭素の臨界点はT<sub>C</sub>=31.0℃、P<sub>C</sub>=7.38MPaであり、この温度、圧力以上で存在する二酸化炭素は超臨界二酸化炭素と呼ばれる。

【0035】溶媒の性質は、分子間の相互作用に支配され、その大きさは分子間距離に強く依存している。従って、密度があまり変化しない液体溶媒では分子間距離がほとんど変わらない。一方、超臨界状態の流体では、その密度を気体に近い低密度状態から液体に近い高密度状態まで連続的に変化させることができる。このことは、物質の溶解力が密度に依存することから、超臨界状態の流体では密度変化に伴い溶解力を増減できることを示している。また、超臨界状態の流体の密度は温度、圧力により変化することから、超臨界状態の流体の温度、圧力を制御することにより溶解度を制御できることになる。その他の物性は、超臨界状態の流体の高拡散係数、低粘度という性質は物質移動の面で優れている。

【0036】次に、図1に示す成膜装置を用いた成膜方法について図3を参照しつつ説明する。図3は、成膜プロセスにおける図1に示す成膜装置の成膜チャンパー内の温度と時間の関係を示すグラフである。

【0037】この成膜方法は、加圧下、大気圧下又は減圧下での薄膜形成法の一つである。ここでは、超臨界流体としては比較的超臨界状態が得やすく成膜原料との相性が良い二酸化炭素を使用する。但し、超臨界流体は二酸化炭素に限定されるものではなく、他の超臨界流体(例えば水など)を用いることも可能である。超臨界状態の流体を用いることの利点は、拡散係数が高いため成膜原料が良く溶け込み、粘度が低いため噴霧しやすいという点である。

【0038】まず、図1に示す基板3を基板ホルダー2に載置して保持する。この際の基板3の温度は室温とする。次いで、バルブ16、17、18、19、20を閉じ、バルブ15及び圧力調整弁14を開けて、真空ポンプ6により成膜チャンパー1、サイフォン管31、32、39及び混合器7それぞれの内部を真空引きする。この際、圧力調整弁14によって成膜チャンパー1などの内部圧力が調整され、成膜チャンパー1などの内部が所定の圧力にされる。

【0039】次いで、バルブ15を閉じ、バルブ16、17を開ける。Arボンベから配管35を介して導入したArガスによってアルコール容器8内を加圧し、マスフローコントローラ25によって流量制御されたアルコール(例えばメタノール、エタノール又はNブチルアルコール)を混合器7内に導入する。Arボンベから配管38を介して導入したArガスによってMO原料容器10内を加圧し、マスフローコントローラ26によって流量制御されたMO原料(例えばBi、La、Ti、Si、Ge)を混合器7内に導入する。そして、混合器7内においてアルコールとMO原料を混合する。なお、アルコールに混合させているのは、単体では扱いにくいL



a等のMO原料を用いているからである。また、成膜する直前にMO原料をアルコールと混合することにより、MO原料の劣化を防ぐことができる。

【0040】次いで、バルブ16, 17を閉じ、バルブ19を開けて、超臨界状態の二酸化炭素(31℃以上の温度、7.38MPa以上の圧力)をCO<sub>2</sub>ポンベ11からサイフォン管40, 39を通して混合器7内に導入する。そして、混合器7内において超臨界状態の二酸化炭素とアルコールとMO原料とを混合して原料流体を作製する。この際、超臨界二酸化炭素は拡散係数が高いためMO原料が良く溶け込む。また、CO<sub>2</sub>ポンベ11、サイフォン管40, 39及びバルブ19はあらかじめ面状ヒータなどの加熱手段29によって31℃以上の温度に加熱しておく。31℃以上の温度に加熱することにより、CO<sub>2</sub>ポンベ11内の二酸化炭素は超臨界流体になる。なお、加熱する温度と圧力が31℃以上、7.38MPa以上であれば、前述したように超臨界状態の二酸化炭素を作ることができる。CO<sub>2</sub>ポンベ11内の圧力は圧力計23によってモニターしている。

【0041】次いで、バルブ19を閉じ、バルブ15を開ける。そして、混合器7内の原料流体はサイフォン管32, 31を通してノズル5から基板3上に噴霧(スプレー)される。この際、混合器7、サイフォン管31, 32及びバルブ15はあらかじめ加熱手段28によって31℃以上の温度に加熱しておく。31℃以上の温度に加熱することにより、原料流体が断熱膨張するのを抑制することができる。また、原料流体が噴霧される際、超音波発生装置13a, 13bによりノズル5又は基板ホルダー2のいずれか一方もしくは両方に超音波振動を与える。また、原料流体の噴霧量は、10~200μl/min程度とすることが好ましい。超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の流体は粘度が低いため噴霧しやすいという利点がある。このようにして基板3の表面に薄膜が成膜される。

【0042】次いで、図3に示すように、基板3の温度を150℃までランプヒータ4により加熱し、この温度で基板を5分間保持する。この際、バルブ15を閉じ、バルブ20を開けて、加熱手段30により所定の温度に加熱されマスフローコントローラ27により流量制御された酸素を酸素ポンベから成膜チャンバー1内に供給し、成膜チャンバー1内の圧力を常圧~9.8×10<sup>5</sup>Pa程度にすることが好ましい。酸素を加熱する理由は、室温のまま酸素を供給すると、酸素は温まりにくいので、基板表面の温度が低下し、薄膜の良好な特性が得られなくなるので、基板表面の温度が低下するのを抑制するためである。

【0043】なお、基板3の昇温はRTA(ラピッドサーマルアニール)により急激に行う。このようにして、基板3の表面上の原料流体に含まれるアルコールを蒸発させることができる。MO原料にアルコールを混合する

理由は、基板表面に原料を含む流体が堆積した際、アルコールが速やかに蒸発して過剰な溶媒が除去され、ポーラスな部分が無く段差被覆性の良好な薄膜が得られるからである。また、ここでは、アルコールに混合させた成膜原料を用いているが、必ずしもアルコールに混合する必要はなく、アルコールに混合しない成膜原料を用いる場合は、アルコールを蒸発させる工程は不要となる。アルコールに混合しない成膜原料としては、例えばTEOS(テトラエチルオルソシリケート; tetraethylorthosilicate)等が挙げられる。なお、成膜原料の混合物

(原料流体)を1回スプレーして塗布される薄膜の厚さは限られているので、成膜する薄膜の必要な膜厚に応じて上記混合物のスプレー工程と基板の加熱工程を複数回繰り返しても良い。また、アルコールを蒸発させることができる程度の温度であれば、基板の加熱温度及び加熱時間は150℃及び5分に限定されるものではなく、他の加熱温度及び他の加熱時間を用いることも可能である。

【0044】次に、基板3の温度を400℃までランプヒータ4によりRTA加熱し、この温度で基板3を5分間保持する。これにより、基板に成膜した薄膜を結晶化させる。400℃程度の低温で結晶化できる理由は、前述したように原料流体を噴霧した際、ノズル5又は基板ホルダー2の少なくともいずれか一方に超音波振動を与えているからである。また、超音波振動に代えて、原料流体を噴霧した後に紫外線又は軟X線を薄膜に照射することも可能であり、それによっても400℃程度の低温で結晶化することが可能になる。また、軟X線を照射すると、原料流体を基板に噴霧する時に基板表面で発生する静電気除去の役割も兼ねることができる。

【0045】次いで、基板3の温度を600℃までランプヒータ4によりRTA加熱し、この温度で基板3を10分間保持する。次いで、基板3の温度を室温まで低下させる。このようにして基板3の表面上に薄膜が形成される。なお、基板を加熱処理する温度及び時間は、400℃及び5分間、600℃及び10分間に限定されるものではなく、成膜する薄膜の種類や成膜原料などに応じて種々適切な温度及び時間に適宜変更することが可能である。

【0046】次に、加圧下での成膜方法について説明する。なお、上述した減圧下での成膜方法と同一部分の説明は省略する。

【0047】まず、基板3を基板ホルダー2に載置して保持する。この際の基板3の温度は室温とする。次いで、バルブ16, 17, 19, 20を閉じ、バルブ15, 18及び圧力調整弁14を開けて、窒素ポンベから窒素ガスを成膜チャンバー1、サイフォン管31, 32, 39及び混合器7それぞれの内部に導入して窒素バージする。次いで、圧力調整弁14を閉じて、成膜チャンバー1などの内部圧力を所定の圧力まで加圧する。

【0048】次いで、前述した減圧下での成膜方法と同様の方法で、混合器7内においてアルコールとMO原料を混合する。この後は、前記成膜方法と同様の工程を経て原料流体が基板上に噴霧され、基板上に薄膜が形成される。このように加圧下で基板上に原料流体を噴霧するため、噴霧の際に原料流体が断熱膨張するのを抑制することができる。

【0049】次に、減圧下での成膜方法において超臨界状態の二酸化炭素に代えて液体の二酸化炭素を用いた場合について説明する。なお、上述した減圧下での成膜方法と同一部分の説明は省略する。

【0050】混合器7内で原料流体を作成する際、混合器内に液体二酸化炭素（例えば20℃、5.733MPa）を導入する。液体二酸化炭素を導入するには、加熱手段28、29に代えて温度調整機構を配置する。CO<sub>2</sub>ポンペ11、サイフォン管40、39及びバルブ19はあらかじめ温度調整機構によって20℃の温度に調整しておく。これにより、CO<sub>2</sub>ポンペ11内の二酸化炭素は液体になる。なお、液体二酸化炭素の温度と圧力は20℃と5.733MPaに限定されるものではなく、他の条件の液体二酸化炭素を用いることも可能である。

【0051】また、原料流体を基板上に噴霧する際、混合器7、サイフォン管31、32及びバルブ15はあらかじめ温度調整機構によって20℃の温度に調整しておく。その他は、前記成膜方法と同様の方法を用いればよい。

【0052】上記第1の実施の形態によれば、超臨界状態の流体又は液体の二酸化炭素に成膜原料を混合した原料流体を基板表面に噴霧することにより、基板上に薄膜を成膜することができる。

【0053】また、本実施の形態では、成膜直前にアルコールとMO原料を混合するため、加水分解を生じることなく基板にMO原料を成膜することが可能となる。ここで用いるアルコールとしては低分子量アルコールが好ましく、これを用いることによって、基板表面に原料流体が堆積した際、アルコールが速やかに蒸発し過剰な溶媒が除去され、段差被覆性の良好な薄膜を得ることができる。また、低分子量アルコールの混合量を調節することにより、除去される溶媒量を制御でき、薄膜の膜厚を容易に制御することが可能となる。

【0054】また、本実施の形態では、超音波発生装置13を備えているため、ノズル5から成膜原料の混合物を噴霧する際、ノズル5に超音波振動を与えることができる。これにより、ノズル5内に成膜原料が詰ってしまうのを防止することができ、その結果、安定した成膜原料の供給が可能となる。

【0055】また、本実施の形態では、超音波発生装置13を備えているため、ノズル5から成膜原料の混合物を噴霧する際、基板ホルダー2に超音波振動を与えることで、基板3に超音波振動を与えることができる。これ

により、低温で結晶化させることが可能で、基板表面での安定した結晶成長が可能となり、特性の良い薄膜を形成することができる。つまり、超音波振動を与えることにより、400℃で結晶化させることが可能になる。

【0056】図4は、本発明の第1の実施の形態に対する変形例を示す成膜装置の構成図である。この変形例は、基板上に薄膜を成膜するチャンバーと薄膜を結晶化させるチャンバーを分けたものである。

【0057】図4に示すように、成膜装置は、搬送室51、準備室53、結晶化室54、洗浄室55及び成膜室56を有している。搬送室51には、基板を各室に搬送する搬送ロボット52が配置されている。

【0058】成膜室56内における基板ホルダー63の上方には、形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体（成膜原料）とアルコールと超臨界状態の流体（超臨界流体）とを混合した原料流体を噴霧するためのノズル68が配置されている。このノズル68は、混合器71、MO原料容器72、アルコール容器73、加熱保温機構75を備えた超臨界流体74及び圧力調整弁76に接続されている。原料流体をノズル68に供給する機構としては、前記第1の実施の形態の場合とほぼ同様であるので説明を省略する。

【0059】成膜室56には、基板ホルダー63に保持された基板に軟X線を照射する軟X線ユニット（ESD）が配置されている。準備室53には、基板ホルダーが配置されている。

【0060】洗浄室55内には基板ホルダー62が配置されており、この基板ホルダー62の上方には加熱ヒータ58が配置されている。基板ホルダー62は、該ホルダーを回転させる回転機構64に接続されている。また、基板ホルダーは、該ホルダーに超音波を印加する超音波ユニット65に接続されている。また、洗浄室55には、基板ホルダーに保持された基板をアルコールで洗浄する洗浄ノズル66が配置されている。この洗浄ノズル66は矢印のように移動するようになっており、洗浄ノズル66から基板表裏面全体にアルコールを吐出できるようになっている。

【0061】結晶化室54内には基板ホルダー61が配置されており、この基板ホルダー61の上下には加熱ヒータ57が配置されている。また、結晶化室54には、該室内に酸素を供給する機構が接続されている。この機構は加熱機構59を有しており、供給する酸素を加熱するようになっている。

【0062】搬送室51、準備室53、結晶化室54、洗浄室55及び成膜室56それぞれには内部を真空引きする真空ポンプ（図示せず）が接続されている。

【0063】次に、図4に示す成膜装置を用いた成膜方法について説明する。まず、準備室53内の基板ホルダーに基板を載置し、真空ポンプにより準備室53内を予備排気する。次いで、搬送室51内の搬送ロボット52

により基板を準備室53内から成膜室56に搬送し、成膜室56内の基板ホルダー63上に基板を保持する。

【0064】次いで、成膜室56内の基板表面に原料流体を噴霧して成膜を行う。この成膜中に軟X線ユニット67により軟X線を基板に向けて照射してアシストを行う。また、噴霧の手順は、前記第1の実施の形態の場合とほぼ同様である。また、ここでは成膜中のアシストとして軟X線を用いているが、前記第1の実施の形態と同様に紫外線によるアシスト、超音波振動によるアシストを用いることも可能である。

【0065】次いで、搬送室51内の搬送ロボット52により基板を成膜室56内から洗浄室55に搬送し、洗浄室55内の基板ホルダー62上に基板を保持する。次いで、洗浄ノズル66により基板表裏面にアルコールを吐出して基板の洗浄を行う。なお、薄膜を多層膜にする場合は、ここで気泡除去のために加熱ヒータ58により150℃で加熱処理を実施する。

【0066】次いで、搬送室51内の搬送ロボット52により基板を洗浄室55内から結晶化室54に搬送し、結晶化室54内の基板ホルダー61上に基板を保持する。次いで、基板の温度を400℃まで加熱ヒータ57により加熱し、この温度で基板を5分間保持する。次いで、基板の温度を600℃まで加熱ヒータ57により加熱し、この温度で基板を10分間保持する。これにより、MO原料の炭素が除去され、基板に成膜した薄膜が結晶化される。なお、必要に応じて結晶化室54内には加熱機構59により加熱された酸素を供給する。また、薄膜を厚膜化する場合は、所望の膜厚に達するまで上述した成膜処理を繰り返す。

【0067】上記変形例においても第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0068】図5は、本発明の第1の実施の形態に対する他の変形例を示す成膜装置の構成図である。この他の変形例は、基板上に薄膜を成膜するチャンバーと薄膜を結晶化させるチャンバーを分けたものである。

【0069】図5に示すように、成膜装置は、搬送室81、準備室83、結晶化室84、洗浄室85及び成膜室86を有している。図4に示す成膜装置と異なる点は主に各室の配置である。

【0070】図5に示す搬送ロボット82、ノズル98、軟X線ユニット(ESD)97、基板ホルダー91、92、加熱ヒータ87、88、回転機構94、超音波ユニット95、洗浄ノズル96は、図4に示す搬送ロボット52、ノズル68、軟X線ユニット(ESD)67、基板ホルダー61、62、加熱ヒータ57、58、回転機構64、超音波ユニット65、洗浄ノズル66と同様のものである。

【0071】成膜室86内における基板ホルダー83の上方には、形成目的とする金属酸化物構成元素からなる縮重合体(成膜原料)とアルコールと超臨界状態の流体

(超臨界流体)とを混合した原料流体を噴霧するためのノズル98が配置されている。このノズル98は、前記変形例と同様に、混合器、MO原料容器、アルコール容器、加熱保温機構を備えた超臨界流体及び圧力調整弁に接続されている。原料流体をノズル98に供給する機構としては、前記変形例とほぼ同様である。

【0072】また、図5に示す成膜装置を用いた成膜方法は、前記変形例による成膜方法とほぼ同様であるので説明を省略する。

10 【0073】上記他の変形例においても第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0074】尚、本発明は上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。例えば、成膜原料としては、成膜する薄膜に適した原料を種々変更して使用することが可能である。また、成膜チャンバーの容積は小さい方が好ましいので、小容積の成膜チャンバーを使用することも可能である。容積の小さい成膜チャンバーが好ましい理由は次の通りである、超臨界流体をノズルから噴霧した際、成膜チャンバーの容積が大きいほど原料流体の断熱膨張が大きくなり、それにより原料流体の温度が下がる。この温度低下が大きい場合、噴霧された原料流体が固体化してしまう。固体化した原料は基板に付着しても良質な膜にはならない。従って、成膜チャンバーの容積を小さくすることによって断熱膨張による原料流体の温度低下を効果的に抑制することができる。

20 【0075】小容積の成膜チャンバーの一例としては、成膜チャンバーを、基板を保持した基板ホルダーを収容する基板収容部と、この基板収容部に繋がられ、原料流体を基板に供給する経路となる経路収容部と、に分け、該経路収容部を極力小容積に形成する。経路収容部と基板収容部は内部で互いに繋がっており、これらを繋ぐ面が基板表面より小さい場合は、基板表面全てを一括で成膜することができないので、基板を回転させる基板回転機構を設け、基板を回転させながら薄膜を成膜することで最終的に全体の成膜を行うことが好ましい。ノズルの位置と基板回転の中心軸の位置関係を最適化することで膜厚分布を向上させることが可能である。

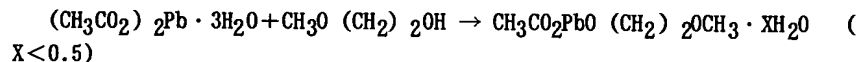
30 【0076】次に、本発明に係る第2の実施の形態について説明する。ここで強誘電体薄膜形成用縮重合体について説明する。一般に強誘電体等の酸化物薄膜を形成するには、金属アルコキシド、有機酸塩、無機塩等をアルコール等の有機溶媒に溶解した、いわゆるゾルゲル溶液が用いられている。しかしながら半導体プロセス用に限っては、ほとんどの場合、金属アルコキシドを用いる。なぜならば、金属アルコキシドは、一定の蒸気圧を有しており、加熱還流(蒸留)工程を経ることで高純度品を容易に得ることが出来るからである。かつ金属アルコキシドは、アルコール等の有機溶媒に容易に溶解し、かつ水と反応して水酸化ゲル状又は沈殿状を成し、酸化雰囲気

気中での焼成工程により金属酸化物を生じる。

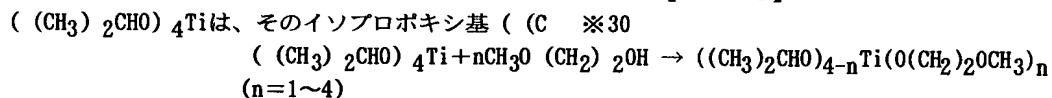
【0077】ここで、本発明でいうところの金属アルコキシドを形成する金属元素としてはSi等の半金属を含めて、アルカリ金属：K、Li、Na、アルカリ土類金属：Ba、Ca、Mg、Sr、III属：Al、B、In、IV属：Si、Ge、Sn、V属：P、Sb、Bi、遷移元素：Y、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W、ランタノイド：La、Ce、Ndを示している。

【0078】次に金属アルコキシドを出発原料に用いた場合の利点を、Siを例に説明する。部分加水分解によって縮重合を制御することで、図6に示したように、「n＝分子長（大きさ）」が制御出来る。すなわち既知量の水を添加することで、その金属アルコキシドの縮重合反応自身を制御することが出来る。

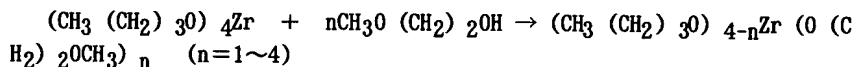
【0079】すなわち、本発明による成膜装置は、金属アルコキシドと既知量の水を用いることで形成された金属アルコキシドの縮重合反応物を超臨界流体中に完全溶解したものを原料溶液とし、この原料溶液作成と同時に基板に塗布することで薄膜を得ることができる。そして、このSiの代わりにPb、Zr、Tiのアルコキシドを混合縮重合（部分加水分解）することで、各元素が酸素原子を介して結合した、いわゆる $Pb(Zr, Ti)_2O_3$ （PZT）強誘電体形成用縮重合体が得られ、この縮重合体を超臨界流体中に完全溶解したものを原料溶液とし、この原料溶液作成と同時に基板に塗布することでPZT強誘電体薄膜を得\*



【0083】次に、 $CH_3O(CH_2)_2OH$ に $((CH_3)_2CHO)_4Ti$ を溶かすことで、以下のようなアルコール交換反応が起こり、溶媒が存在しないときは1.4量体で存在する。



【0085】次に $CH_3O(CH_2)_2OH$ に $(CH_3(CH_2)_3O)_4Zr$ を溶解する場合も同様なアルコール交換反応が生ず



【0086】これら3液を混ぜ合わせたゲルを本発明による薄膜形成装置の原料容器1に封入する。更に、この分子に原料容器2の中の測量済みの水を加えることで、加水分解を制御し、より大きな分子にしたものが、PZT強誘電体薄膜形成用縮重合体であり、溶液中には、以下のようなポリマーが存在している。

【0087】

【化1】

することができる。

【0080】次に本発明で用いたPZT縮重合体作製方法について述べる。本実施の形態においては、金属アルコキシドとカルボン酸金属塩との系、すなわちPb（鉛）の出発原料として酢酸鉛 $((CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O)$ 、Ti（チタン）の出発原料としてチタニウムテトライソプロポキシド $((CH_3)_2CHO)_4Ti$ 、Zr（ジルコニウム）の出発原料としてジルコニウムテトラ-n-ブトキシド $((CH_3(CH_2)_3O)_4Zr)$ を取り上げて説明する。

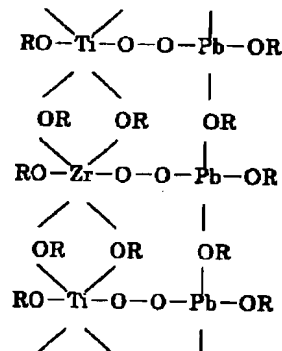
【0081】前述したように、調整された量の水を添加することで加水分解縮重合物の重合度を調整することがポイントであることから、結晶水として存在する $(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$ 中の $3H_2O$ は不必要である。そこで $(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$ 中の水を取り去る、すなわち $CH_3O(CH_2)_2OH$ とともに加熱還流し、溶媒とともに共沸で水を留出させた。留去することで得られる粘性液体の化学構造は、 $(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$ のアセテート基 $(CH_3CO_2-)$ の一つが2-メトキシエトキシ基 $(CH_3O(CH_2)_2O-)$ に置き換わった $CH_3CO_2PbO(CH_2)_2OCH_3 \cdot xH_2O$ （ $x < 0.5$ ）となり。この置換反応の際、酢酸 $(CH_3CO_2H)$ 及びその酢酸と $CH_3O(CH_2)_2OH$ とのエステル $(CH_3CO_2(CH_2)_2OCH_3)$ と水 $(H_2O)$ が生ずる。

【0082】

※ $H_3(CH_2)_2CHO-$ の一部あるいは全部が2-メトキシエトキシ基に置き換わる。

【0084】

る。



【0088】また上記PZT強誘電体薄膜形成用縮重合体ゲルをメタノール或いはエタノールで粘度調整を行った溶液を溶解性の高い超臨界流体と混合した後、基板上に

塗布することで、PZT強誘電体のアモルファス薄膜が形成できる。これを酸化雰囲気中で加熱結晶化させることで所望のPZT強誘電体薄膜が形成される。

【0089】本実施の形態では、上記強誘電体薄膜形成用縮重合体、メタノール及び超臨界状態のCO<sub>2</sub>を1:1:1で混合した後、Pt被覆Si基板上に塗布した後、400°C大気中で仮焼成を行ったところ5nm膜厚のPZTアモルファスが形成された。

【0090】上記工程を14回繰り返した後、酸素雰囲気中で600°Cで結晶化を行い、70nm膜厚のPZT薄膜を形成した。この後、PZT上部に直径100μmΦ、厚さ100nmの上部Pt電極を蒸着形成した後、強誘電特性を評価したものが図7(a)である。

【0091】同様にSBT縮重合体とエタノール及び超臨界状態のCO<sub>2</sub>を1:1:1で混合した原料溶液を用いて薄膜形成を行った。このときの強誘電特性は図7(b)である。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、超臨界状態の流体又は液体に成膜原料を混合した原料流体を用いて薄膜を成膜する成膜装置及び成膜方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第1の実施の形態による成膜装置の概略を示す構成図である。

【図2】温度と圧力の関係における物質の状態を示す図である。

【図3】成膜プロセスにおける図1に示す成膜装置の成膜チャンバー内の温度と時間の関係を示すグラフである。

【図4】本発明の第1の実施の形態に対する変形例を示す成膜装置の構成図である。

【図5】本発明の第1の実施の形態に対する他の変形例を示す成膜装置の構成図である。

【図6】加水分解、2分子縮重合、鎖状縮重合を示す化学式である。

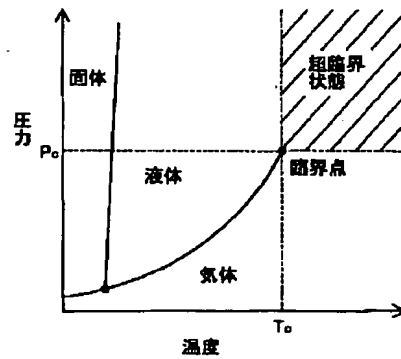
【図7】(a)は、PZT上部に蒸着形成したPt電極の強誘電特性を評価した結果を示す図であり、(b)は、SBT縮重合体とBSO縮重合体を1:1で混合した強誘電体薄

膜形成用縮重合体の強誘電特性を示す図である。

【符号の説明】

1…成膜チャンバー	2…基板ホルダー
3…基板	4…ランプヒータ
5…ノズル	6…真空ポンプ
7, 71…混合器	8, 73…アルコール容器
10, 72…MO原料容器	11…CO <sub>2</sub> ボンベ
13a, 13b…超音波発生装置	14…圧力調整弁(レギュレータ)
15~20…バルブ	21~23…圧力計
25~27…マスフローコントローラ(MFC)	28~30…加熱手段
9, 40…サイフォン管	31, 32, 3
33~38…配管	51, 81…搬送室
52, 82…搬送ロボット	53, 83…準備室
54, 84…結晶化室	55, 85…洗浄室
56, 86…成膜室	57, 58, 8
7, 88…加熱ヒータ	61~63, 9
59…加熱機構	65, 95…超音波ユニット
1, 92…基板ホルダー	66, 96…洗浄ノズル
64, 94…回転機構	67, 97…軟X線ユニット(ESD)
72…MO原料容器	71…混合器
74…超臨界流体容器	73…アルコール容器
75…加熱保温機構	76…圧力調整弁

【図 2】



【図 6】

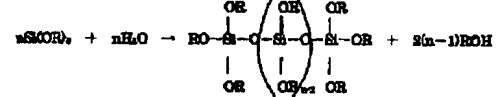
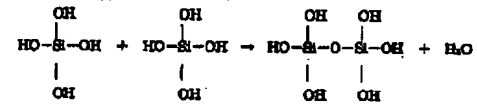
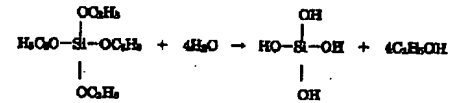


Figure 1 is a line graph showing the temperature (°C) of the reaction mixture over time (seconds). The y-axis represents temperature in degrees Celsius, ranging from 0 to 800. The x-axis represents time in seconds, ranging from 0 to 1200. The temperature profile is as follows:

- 0 to 50 seconds: Temperature rises from 0°C to approximately 150°C.
- 50 to 300 seconds: Temperature remains constant at approximately 150°C.
- 300 to 350 seconds: Temperature rises from approximately 150°C to 400°C.
- 350 to 600 seconds: Temperature remains constant at 400°C.
- 600 to 650 seconds: Temperature rises from 400°C to 600°C.
- 650 to 1200 seconds: Temperature remains constant at 600°C.

A bracket labeled "所定温度まで繰り返し実施" (Repeat until the specified temperature) spans the first two steps (0 to 300 seconds).

超臨界CO<sub>2</sub>ノズル 68

成膜室 56

63

58 加熱ヒータ

82

洗浄室 55

68 洗浄ノズル

68 送液ユニット

64 圧力調整

結晶化室 54

50 加熱機

57 加熱ヒータ

61

51 搬送室

52 搬送ロボット

53 準備室

71 混合器

72 MO原料

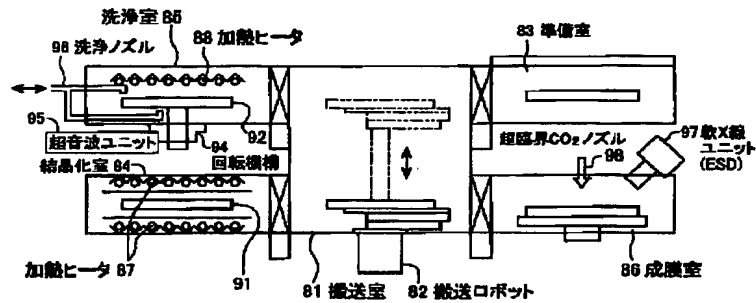
73 アルコール

76 圧力調整弁

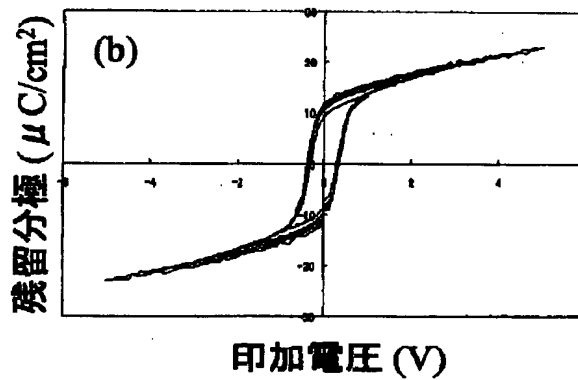
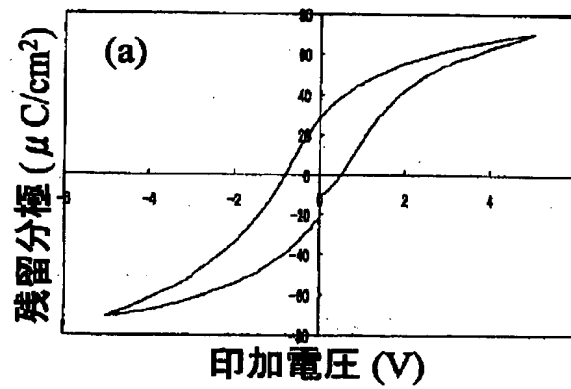
74 超臨界流体

75 加熱保温機構

【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 光博  
千葉県流山市大字西平井956番地の1 株  
式会社ユーテック内

(72)発明者 木島 健  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエブソン株式会社内

(72)発明者 名取 栄治  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエブソン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA42 EA01 EA03  
FA03 FA08 FA10 FA12 GA06  
KA24  
5F045 AA20 AB31 AC07 AC18 AD04  
AE25 AF03 BB14 DP03 DQ10  
EK14 HA16  
5F058 BA05 BC03 BF46 BH03